STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN N, N, N' ,N'-TETRAALKYLBIURETKOMPLEXEN

Emmo von Tresckow

München 1982

STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN N,N,N',N'-TETRAALKYLBIURETKOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Emmo von Tresckow

München 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. Knorr

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1982

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1974 bis Dezember 1981 am Institut für Physikalische Chemie der Universität München angefertigt.

Dem Vorstand des Institutes
Herrn Professor Dr. J. Voitländer
bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Ebenso möchte ich
Herrn Professor Dr. R. Knorr
für zahlreiche Hinweise und Anmerkungen danken.

Mein besonderer Dank gilt
Herrn Professor Dr. V. Schurig
für wertvolle Anregungen und die praktische Unterstützung der Arbeit.

Herrn Dr. E. Mergenthaler danke ich für seine Ratschläge und kritischen Diskussionsbeiträge.

Die Anregung ein stereochemisches Thema zu bearbeiten verdanke ich Herrn Dr. R. Letterer.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0002

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Problemstellung	2
2.	Experimenteller Teil	4
2.1.	Olefine	4
2.2.	Komplexliganden	5
2.2.1.	Formamide	7
2.2.2.	Harnstoffe	8
2.2.3.	Biuret	11
2.2.4.	N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret	12
2.2.4.1.	Mechanismus der Biuretbildung	15
2.3.	NMR-Spektren der Säureamide	23
2.4.	Massenspektren der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate	36
2.5.	Allgemeine Eigenschaften der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate	38
3.	N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretkomplexe	40
3.1.	Neutralligand-Komplexe	42
3.2.	Anionligand-Komplexe	46
4.	Gaschromatographie	53
4.1.	Gaschromatograph	53
4.2.	Säulen	53
4.3.	Komplexbildende Trennphasen	54
5.	Praktischer Teil	63
5.1.	Allgemeine Angaben	63
5.2.	Kommerziell erhältliche Substanzen	64

		Seite
5.3.	Arbeitsvorschriften	66
6.	Spezifikation der Zentren planarchiraler Verbindungen	78
7.1.	Ergebnisse und Diskussion	93
7.2.	Zusammenfassung	101
7.3.	Ausblick	103
8.	Literaturverzeichnis	106

1.1. Einleitung

Da sich Enantiomere häufig in ihren physiologischen Eigenschaften unterscheiden, ist oft der Einsatz nur eines Antipoden erwünscht. Wenn keine Naturstoffe zur Verfügung stehen, ist die asymmetrische Synthese, hohe Ausbeute vorausgesetzt, ein eleganteres und ökonomischeres Verfahren, als die Racematspaltung. Dabei nimmt die chirale Katalyse, auf Grund ihres geringen Bedarfs an optisch aktiven Co-Katalysatoren und durch den asymmetrischen Multiplikationseffekt, einen bevorzugten Rang ein. Seit der ersten chiralen Katalyse von G. M. Schwab [1] hat diese Methode, vor allem in der homogenen Katalyse [2], einen gewaltigen Aufschwung genommen.

Zur Kontrolle von Ausbeute und optischer Induktion der Katalyse bietet die direkte gaschromatographische Enantiomerentrennung auf Grund ihrer Genauigkeit und Empfindlichkeit große Vorteile. Da keine Substanzreinigung und Derivatisierung erforderlich ist, können Substanzproben direkt aus dem Reaktionsraum entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt werden. Fehlermöglichkeiten sind somit stark eingeschränkt.

Racemische Aminosäurederivate wurden zuerst von Gil-Av an optisch aktiven Dipeptiden [3] und an Carbonyl-bis-(aminosäureestern) [4] gaschromatographisch getrennt. Die Selektivität beruht hierbei auf der Bildung von diastereomeren Wasserstoffbrücken und Dipolwechselwirkungen zwischen Aminosäurederivaten und der Trennphase. Die Fixierung der Geometrie der flüssigen Phase bei der Verwendung von smektischen optisch aktiven Mesophasen [5] führte zu einer Verbesserung der Trennleistung.

Die von Gil-Av postulierte gaschromatographische Enantiomerentrennung durch π-Bindung an chiralen Metallkomplexen

gelang V. Schurig erstmalig mit 3-Methylcyclopenten an einem optisch aktiven Rhodiumkomplex [6]. Im gleichen Arbeitskreis wurden dann chirale σ-Donorsubstrate [7] durch komplexierende Gaschromatographie an optisch aktiven Nickel(II)chelaten in die Enantiomeren gespalten. Nachdem Gil-Av die absolute Konfiguration eines chiralen Substrats zum Retentionsverhalten an einer chiralen Trennphase in Bezug gesetzt hatte [8], erweiterten V. Schurig et al. [9] diese Methode auf die Substrat-Metallwechselwirkung. Durch die dabei formulierte Quadrantenregel wird die absolute Konfiguration aus der Elutionsreihenfolge an einer komplexierenden Trennphase bekannter Chiralität ermittelt. Dabei ist es nicht notwendig, die absolute Konfiguration der Komplexphase zu kennen. Die Koordinationswechselwirkung des Substrats mit dem Metallzentralatom wird durch elektronische Effekte und durch die Raumerfüllung der Liganden beeinflußt. Daher ist es wünschenswert, die dem Metallatom durch die chiralen Liganden aufgeprägte Konfiguration zuordnen zu können. Insbesondere die stereospezifische π-Komplexbindung zwischen chiralem Komplex und prochiralem oder chiralem Olefin verlangt nach einer Beschreibung der absoluten Konfiguration beider Reaktionspartner und der resultierenden Verbindung unter einem einheitlichen Gesichtspunkt. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen Olefin und Metallkomplex auch im Hinblick auf einen folgenden Reaktionsschritt und damit für die asymmetrische Katalyse interessant.

1.2. Problemstellung

Für die gaschromatographische Trennung isomerer Olefine ist die Verwendung von Silber(I)komplexen als Trennphase ein eingeführtes Verfahren. Inwieweit dabei die Stabilität der Olefin-Silberkomplexe von elektronischen oder sterischen Effekten beeinflußt wird, ist oft nur schwer zu entscheiden. Die Auftrennung von Olefinisomeren mit möglichst ähnlichen

physikalischen Parametern ist jedoch ein Maß für die Stereoselektivität eines Metallkomplexes. Die enantioselektive Wechselwirkung von optisch isomeren Olefinen gestattet, da hier die elektronischen Faktoren gleich sind, schließlich eine Aussage über den sterischen Faktor der Olefin-Metallbindung.

Ausgehend von den bekannten, zur Olefintrennung geeigneten Komplexen sollte versucht werden, durch Variation des Metallzentralatoms, vor allem jedoch der Komplexliganden, die Selektivität der Komplexe für die sterische Umgebung der Doppelbindung zu erhöhen.

Im Falle chiraler Komplexe stellt sich dabei die Aufgabe, nicht nur die Chiralität der beteiligten Moleküle, sondern auch die absolute Konfiguration der an der π-Bindung beteiligten Atome spezifizieren zu können.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Olefine

Bei den Butenen finden sich vier Struktur- und Stereoisomere

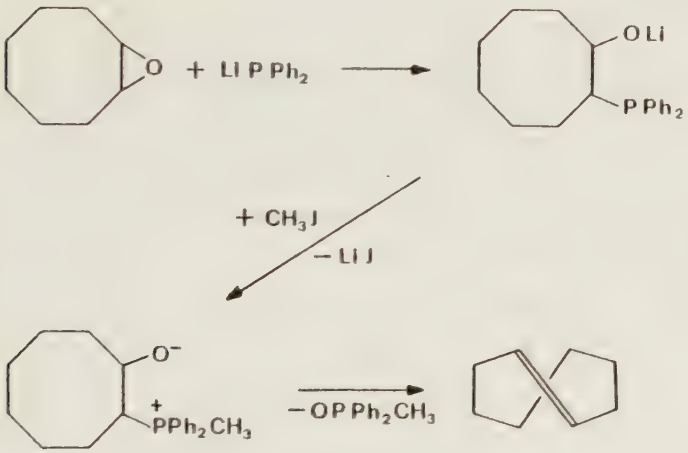
Isobuten	1-Buten	trans-2-Buten	cis-2-Buten
Kp.= -6,9 °C	Kp.= -6,5 °C	Kp.= 0,9 °C	Kp.= 3,7 °C

Eine Mischung der vier Butenisomeren wurde benutzt, um ein Maß für die Selektivität eines Trennmaterials gegenüber Olefinen zu erhalten. Insbesondere für Isobuten und 1-Buten, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig unterscheiden, ist zu erwarten, daß eine Zunahme der stereospezifischen Wechselwirkung mit einer Trennphase zu verstärter Auftrennung führt.

Trägt das der Doppelbindung benachbarte C-Atom vier verschiedene Liganden, so erhält man chirale Olefine. 3-Methyl-1-penten und 3-Methylcyclopenten, die kommerziell erhältlich sind, wurden als Substrate eingesetzt.

Der Verlust der Symmetrieebene der Doppelbindung durch Ringspannung führt bei den trans-Cycloalkenen ebenfalls zu chiralen Verbindungen. Die Doppelbindung wird hier zu einer chiralen Ebene. Aus dieser Gruppe der planarchiralen Verbindungen wurde trans-Cycloocten als Testsubstanz ausgewählt.

Die Darstellung von trans-Cycloocten erfolgte aus Cyclooctenoxid durch Umsetzung mit Lithiumdiphenylphosphin und anschließende Quarternisierung mit Methyljodid zum Phosphorylid. Der Abbau bei Raumtemperatur führt unter milden Bedingungen fast ausschließlich zum trans-Cycloocten (1) [10].



Steht eine UV-Lichtquelle genügend kurzer Wellenlänge zur Verfügung, so kann trans-Cycloocten in für gaschromatographische Untersuchungen ausreichender Ausbeute direkt aus cis-Cycloocten durch Umlagerung gewonnen werden [11].

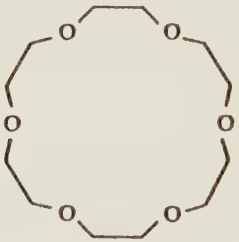
2.2. Komplexliganden

Für die gaschromatographische Trennung isomerer Olefine haben sich Trennphasen als besonders selektiv erwiesen, die Silber(I)ionen komplex gelöst enthalten [12].

Als Neutralliganden haben sich aromatisch substituierte Acetonitrile [13], Äthylenglykol und seine Oligomeren [14] und Dialkylsäureamide [15] bewährt.

Das am Benzylkohlenstoff chirale α-Methylbenzylcyanid wurde aus der Gruppe der aromatischen Acetonitrile als Ligand gewählt. Aus optisch aktivem 1-Phenyläthylamin sind, unter Erhaltung der Konfiguration, die Enantiomeren getrennt zugänglich [16].

Von den cyclischen Äthylenglykololigomeren, den sogenannten Kronenäthern, war ein besonders starker Einfluß auf die stereochemische Selektivität des Silberkomplexes zu erwarten. Polyätherringe mit sechs Äthylenglykoleinheiten (18-Crown-6) weisen die dem Silber(I)ionenradius (1,13 Å) entsprechende Ringweite auf.



18-Crown-6 Innendurchmesser 2,6-3,2 Å

Synthesen chiral verdrillter Kronenätherderivate durch Einbau axialchiraler Binaphthylreste [17] oder Weinsäureamide [18] in den Makropolycyclus sind bekannt.

In der Stoffklasse der N,N-Dialkylamide sind Dimethylformamid und Tetramethylharnstoff bekannte, auch für Übergangsmetallsalze geeignete Lösungsmittel. Ausgehend von diesen Grundkörpern wurde eine Reihe chiraler Derivate synthetisiert und als Liganden erprobt.

Neben dem Silber(I)ion sind auch andere Metallionen, wie Thallium(I), Palladium(II) und Rhodium(I), für die komplexierende Olefintrennung potentiell geeignet. Komplexe dieser Ionen mit den beschriebenen Liganden wurden in die Untersuchungen einbezogen.

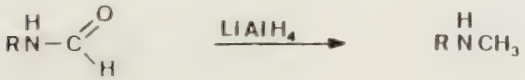
2.2.1. Formamide

N-Alkylformamid (2, 3)

Die Darstellung der N-Alkylformamide erfolgte aus dem primären Amin mit einem Überschuß an Ameisensäureäthylester in einer Druckampulle bei erhöhter Temperatur. Bei der Aufarbeitung sind alle Nebenprodukte im Vakuum flüchtig und das entstehende Formamid wird in hoher Ausbeute und sehr rein erhalten [19].

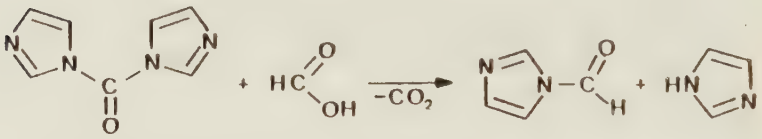
N-Alkyl-N-methylamin (4, 5)

N-Alkylformamide lassen sich in guter Ausbeute und Reinheit mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther zu den sekundären N-Alkyl-N-methylaminen reduzieren [20].



N-Alkyl-N-methylformamid (6)

Zur Darstellung der N-Alkyl-N-methylformamide wurde der Weg über die Reaktion der N-Alkyl-N-methylamine mit N-Formylimidazol beschritten. Das Formimidazolid wurde aus N,N'-Carbonyldiimidazol und wasserfreier Ameisensäure in Tetrahydrofuran hergestellt.

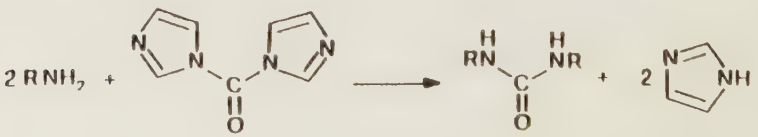


Das entstandene N-Formylimidazol wurde ohne weitere Aufarbeitung im Eintopfverfahren mit sekundärem Amin zum N-Alkyl-N-methylformamid umgesetzt [21].

2.2.2. Harnstoffe

N,N'-Dialkylharnstoff (7)

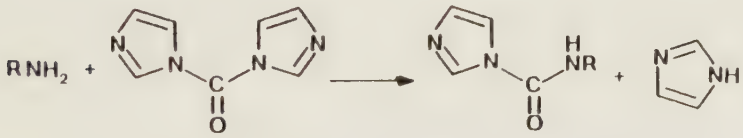
Die N,N'-disubstituierten Harnstoffe sind aus primären Aminen und N,N'-Carbonyldiimidazol in guten Ausbeuten zugänglich [22].



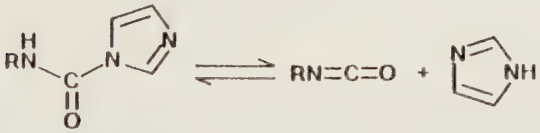
Gegenüber Phosgen hat N,N'-Carbonyldiimidazol den Vorteil der Ungiftigkeit und der leichteren Dosierbarkeit. Besonders fällt jedoch ins Gewicht, daß nicht die Hälfte der teuren asymmetrischen Amine als Hydrochlorid der Reaktion verloren gehen.

N,N'-Dialkyl-N-methylharnstoff (8,9)

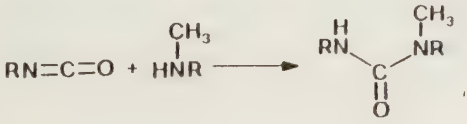
Trisubstituierte Harnstoffe sind ebenfalls aus N,N'-Carbonyldiimidazol darstellbar [23]. Hierbei muß das primäre Amin zuerst zugetropft werden.



Das entstehende primäre Imidazol-N-carbonsäureamid dissoziiert in Isocyanat und Imidazol.



Um die Nebenreaktion des zutropfenden primären Amins mit dem Isocyanat zum symmetrisch disubstituierten Harnstoff zurückzudrängen, muß bei 0 - 10 °C gearbeitet werden.
Im zweiten Reaktionsschritt wird dann das Alkylisocyanat mit sekundärem Amin zum trisubstituierten Harnstoff umgesetzt.

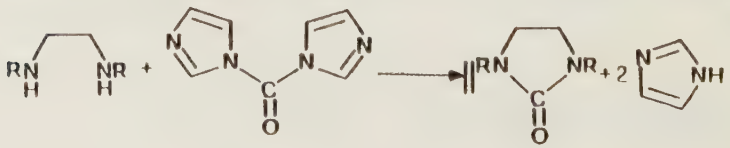


Ist das primäre Amin bei 0 °C gasförmig und somit schlecht dosierbar, wird vorteilhaft das entsprechende Hydrochlorid eingesetzt. Das käufliche N,N'-Carbonyldiimidazol enthält stets etwa 1% Imidazol als Verunreinigung. Dieses reagiert nun im Gleichgewicht mit dem Hydrochlorid des Amins, sodaß etwas freies Amin gebildet wird, das abreagiert und erneut Imidazol freisetzt, bis zum vollständigen Verbrauch des Aminhydrochlorids.

Das entstehende Imidazolhydrochlorid erhöht zudem die Isocyanatausbeute im ersten Reaktionsschritt [23, S. 76]. Im zweiten Reaktionsschritt können im Eintopfverfahren ebenfalls anstelle der sekundären Amine deren Hydrochloride eingesetzt werden.

Tetraalkylharnstoff

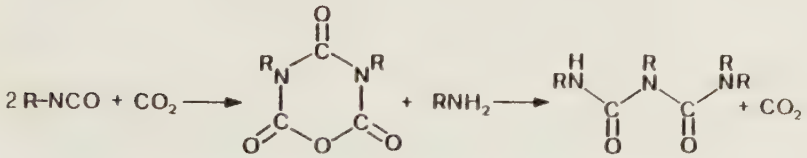
Aus 1-Phenyläthylamin und Oxalsäurediäthylester ist das Oxalsäurediamid erhältlich, das mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Äthylendiamin reduziert werden kann [24]. Der Versuch, das N,N'-Bis-(1-Phenyläthyl)-äthylendiamin mit N,N'-Carbonyldiimidazol zum zyklischen tetrasubstituierten Harnstoff nach W.B. Wright jr. [25] umzusetzen, führte nicht zum Erfolg.



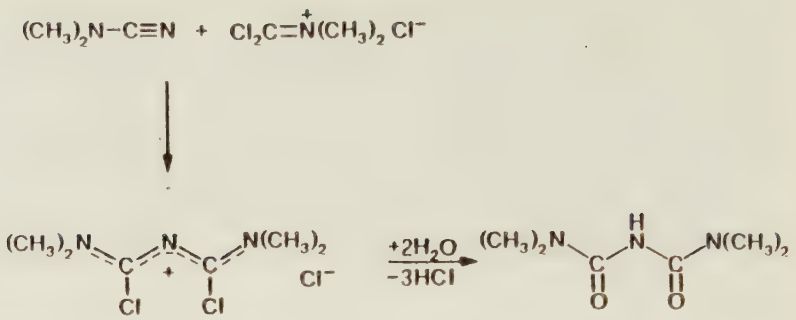
Da in den in der Literatur angeführten Beispielen sich mindestens ein Phenylrest am Äthylendiamin befindet, muß angenommen werden, daß die Aktivierung der Aminogruppe durch die aromatische Gruppe für den nucleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe notwendig ist. Fehlt, wie in unserem Fall, diese Aktivierung, so erfolgt kein Ringschluß und das N,N'-Bis-(1-Phenyläthyl)-äthylendiamin wird nach der Aufarbeitung unverändert zurückerhalten.

2.2.3. Biuret

Die Zyklisierung von Isocyanaten mit CO_2 und die anschliessende Ringspaltung mit sekundären Aminen führt stets zu unsymmetrisch substituierten N,N^2,N',N'-Tetraalkylbiuretderivaten [26].



Das aus Dimethylcyanamid und Dichlormethylen-N,N'-dimethylammoniumchlorid zugängliche 1,3-Dichlor-2-azatrimethincyanin (Biurettrichlorid) kann zu symmetrisch substituiertem N,N,N',N'-Tetramethylbiuret verseift werden [27].

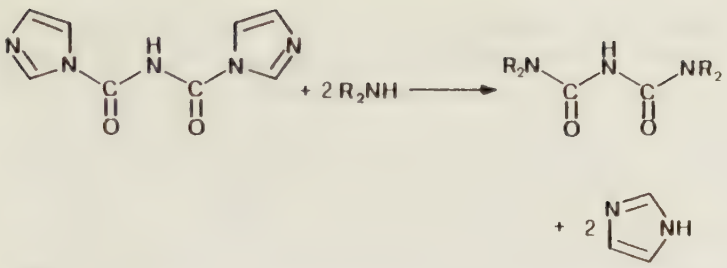


Das in unserem Fall benötigte chirale Dialkylcyanamid bzw. Dichlormethylen-N,N-dialkylammoniumchlorid ist jedoch nur schwer zugänglich.

2.2.4. N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret

In der Reaktion von zwei Mol N,N'-Carbonyldiimidazol mit einem Mol Ammoniak wurde ein Weg gefunden, das Biuretgrundgerüst als Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid (10) aufzubauen.

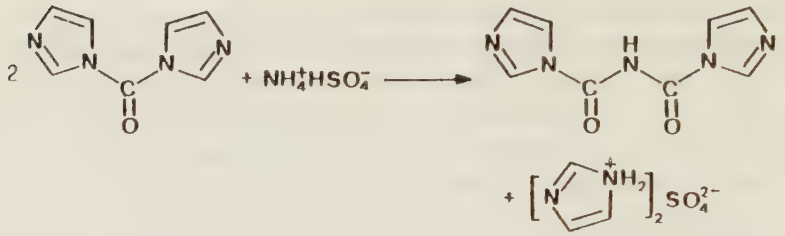
Dieses kann unter milden Bedingungen im Eintopfverfahren mit sekundären Aminen zu N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret (11,12, 13) umgesetzt werden.



Um in der ersten Reaktionsstufe die Nebenreaktion des Ammoniaks mit N,N'-Carbonyldiimidazol zu Harnstoff zurückzudrängen, muß die Ammoniakkonzentration niedrig gehalten werden. Man geht dabei so vor, daß man eine Suspension von einem Mol Ammoniumchlorid und zwei Mol N,N'-Carbonyldiimidazol in trockenem Tetrahydrofuran bei niedriger Temperatur rührt. Das Ammoniumchlorid reagiert im Gleichgewicht mit dem im käuflichen N,N'-Carbonyldiimidazol zu etwa 1% vorhandenen freien Imidazol zu Imidazolhydrochlorid und Ammoniak.

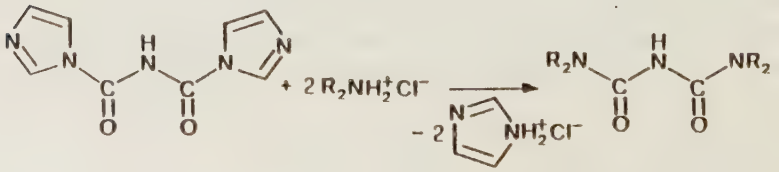
Das Gleichgewicht liegt bei 10 °C weit auf der Seite des in trockenem Tetrahydrofuran kaum löslichen Ammoniumchlorids. So wird nur die erwünschte geringe Menge Ammoniak frei. Da die Menge an freiem Imidazol im Verlauf der Reaktion zunimmt, ist es wichtig, besonders gegen Ende der Reaktion die Temperatur sorgfältig bei 10 °C zu halten. Bei dieser Temperatur ist die Umsetzung nach etwa 5 Tagen beendet, was am Verschwinden der Ammoniumchloridkristalle kontrolliert werden kann. Ist das im zweiten Reaktionsschritt erhaltene N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret in Wasser unlöslich, so wird es durch Ausschütteln

der ätherischen Lösung mit verdünnter Säure und Wasser aufgearbeitet. Da alle Ausgangs- und Nebenprodukte säure- bzw. wasserlöslich sind, erhält man ein sehr reines Produkt. Dies ist umso wichtiger, als die höheren Tetraalkylbiuretderivate in Form von hochviskosen Schmelzen erhalten werden, die sich aus Lösung nicht umkristallisieren lassen. Ist das entstehende N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret wasserlöslich, so setzt man im ersten Reaktionsschritt vorteilhaft zwei Mol N,N'-Carbonyldiimidazol mit einem Mol Ammoniumhydrogensulfat unter sorgfältigem Wasserausschluß in trockenem Tetrahydrofuran um.



Da die Konzentration an freiem Imidazol durch das saure Ammoniumhydrogensulfat stark erniedrigt wird, ist die im Gleichgewicht befindliche Ammoniakkonzentration sehr gering. Bei dieser Darstellungsweise kann daher auf eine Kühlung der Suspension verzichtet werden. Die Reaktion ist bei Raumtemperatur nach 48 Stunden beendet. Das sehr hygroskopische Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid läßt sich bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß isolieren.

In der zweiten Reaktionsstufe wird das entsprechende Amin als Hydrochlorid zugegeben.

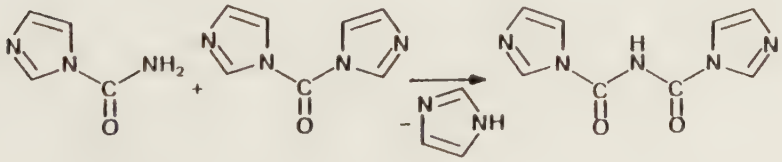


Das entstandene N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret wird mit Diäthyläther aus den Reaktionsprodukten herausgelöst und von den unlöslichen Imidazoliumsalzen abfiltriert.

2.2.4.1. Zum Mechanismus der Biuretbildung aus N,N'-Carbonyldiimidazol und Ammoniak

Bei der langsamen Zugabe von Ammoniak zu N,N'-Carbonyldiimidazol in Lösung ist als Zwischenprodukt die Entstehung von Imidazol-N-carbonsäureamid anzunehmen [23].

Das entstandene Imidazol-N-carbonsäureamid greift nun das im großen Überschuß vorliegende N,N'-Carbonyldiimidazol erneut nucleophil unter Bildung von Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid (10) an.



Ähnliche Reaktionen eines Säureamids mit Imidazolcarbonsäureamid zu Hydantoinpeptiden sind aus der Literatur [28] bekannt. Um die Frage zu klären, ob ein direkter nucleophiler Angriff erfolgt oder eine Isocyanatbildung vorliegt, wurde die Reaktion in einer IR-Flüssigkeitsküvette durchgeführt und in regelmäßigen Abständen ein IR-Spektrum aufgenommen. Dabei läßt sich im

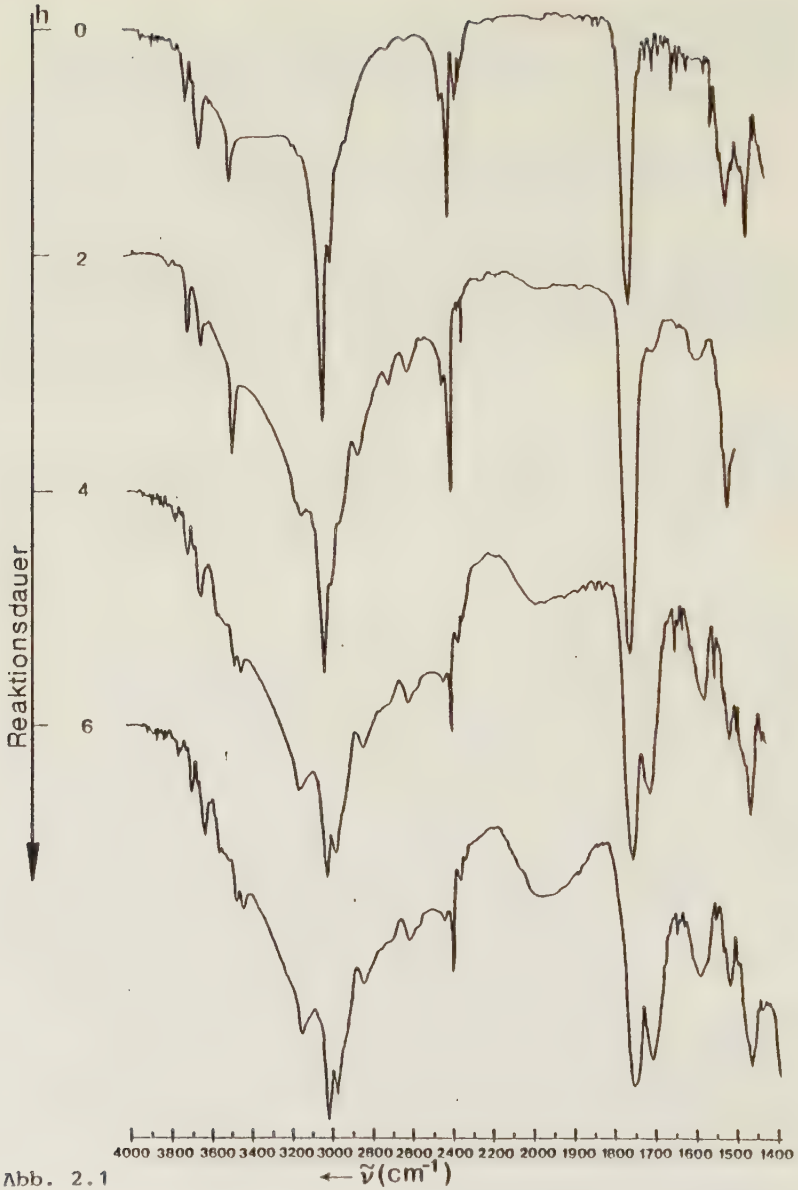
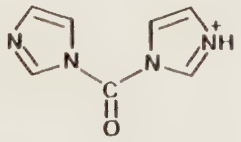


Abb. 2.1

IR-Spektren der Reaktion von N,N'-Carbonyldiimidazol(0) mit NH_4Cl zu Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid (10) in $CHCl_3$

Spektrum keine Isocyanatbande nachweisen. Vielmehr tritt im Verlauf der Reaktion neben der Carbonylbande des N,N'-Carbonyldiimidazols ($\nu_{c=0}$ 1762 cm^{-1}) die Carbonylschwingung des Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imids ($\nu_{c=0}$ 1716 cm^{-1}) mit wachsender Intensität auf. Daneben findet man die N-H-Schwingung am Imidstickstoff bei ν = 3139 cm^{-1}. Diese Ergebnisse sprechen für einen nucleophilen Angriff des Amidstickstoffs auf ein weiteres Molekül N,N'-Carbonyldiimidazol. Einen ähnlichen Verlauf muß die von W.B. Wright [25] beschriebene Bildung von 2-Imidazolidonen aus N,N'-Carbonyldiimidazol und N,N'-Dialkylethylendiamin nehmen, da hier eine Isocyanatbildung nicht möglich ist. Nun ist im Vergleich zum einseitig substituierten Imidazol-N-carbonsäureamid das N,N'-Carbonyldiimidazol in unserem Fall durch die beiden Imidazolreste bei nucleophilen Angriffen an der Carbonylgruppe noch stärker aktiviert [22]. Die leichte Bildung von Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid aus N,N'-Carbonyldiimidazol und Ammoniumhydrogensulfat führt zu der Annahme, daß nicht N,N'-Carbonyldiimidazol, sondern seine konjugate Säure in Reaktion tritt [29]. Die Eliminierung des Imidazolrestes wäre hierdurch erleichtert.



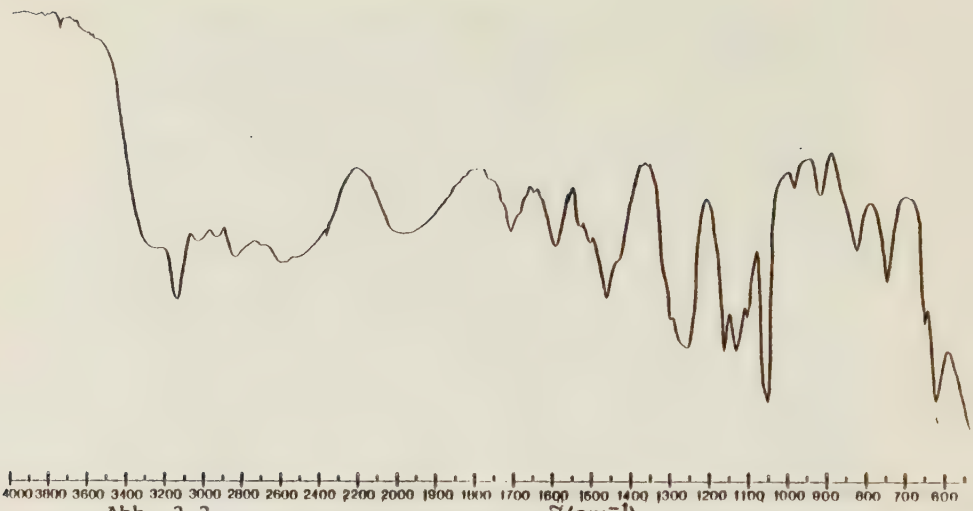


Abb. 2.2

IR-Spektrum (Film): Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid (10)

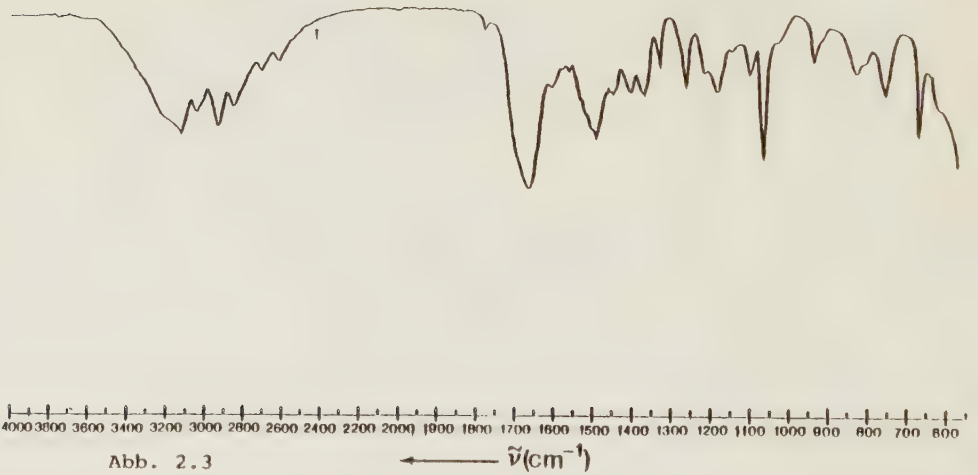
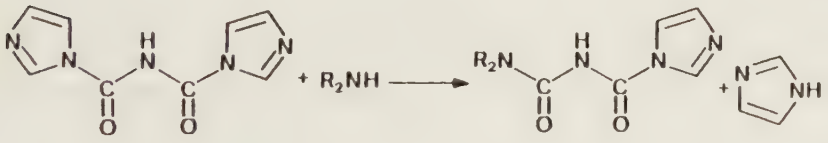


Abb. 2.3

IR-Spektrum (Film): N,N,N',N'-Tetramethylbiuret (13)

Neuere Ergebnisse in der Literatur [30] weisen bei Austauschreaktionen an N,N'-Carbonyldiimidazol ebenfalls auf einen Additions-Eliminierungsmechanismus hin.

Das IR-Spektrum von Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid kann auf Grund des tiefliegenden Schmelzpunktes (33 - 35 °C) als Flüssigkeitsfilm aufgenommen werden, wenn auf sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß geachtet wird. Auch hierbei findet sich, selbst bei Temperaturen oberhalb von 60 °C, keine Acylisocyanatbande, die auf die Entstehung von Imidazolcarbonylisocyanat im Gleichgewicht hinweisen würde. Bei der weiteren Reaktion von Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid mit sekundären Aminen muß also erneut ein nucleophiler Angriff des Amins auf die Carbonylgruppe angenommen werden.



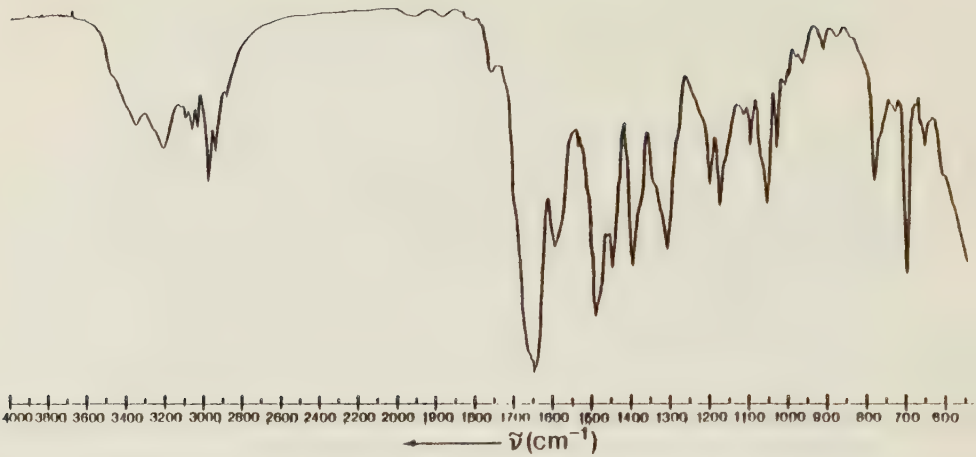


Abb. 2.4

IR-Spektrum (Film): N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethyl-biuret (11)

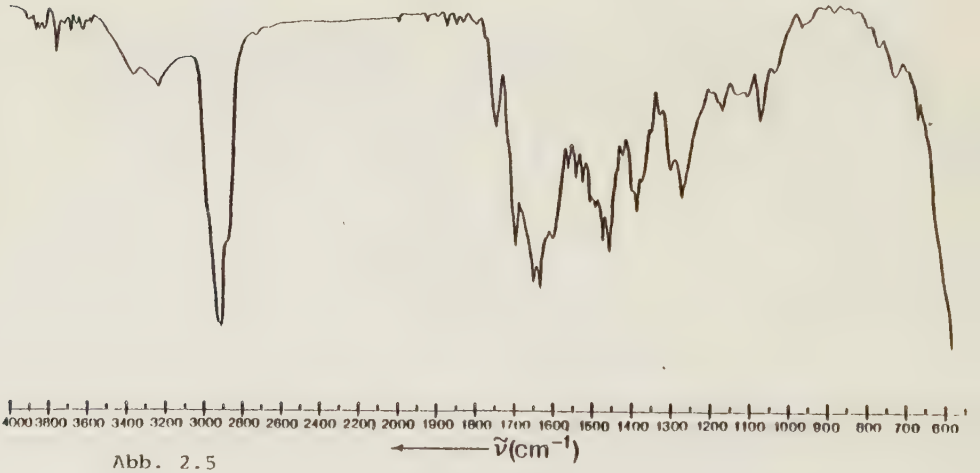
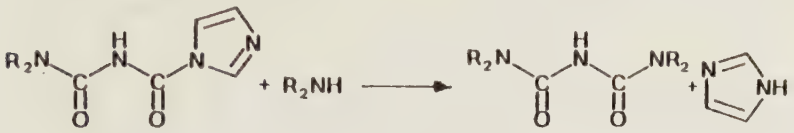


Abb. 2.5

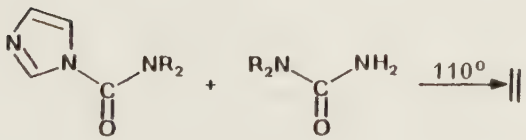
IR-Spektrum (Film): N,N'-Di-3-pinanmethyl-N,N'-dimethyl-biuret (12)

Die Substitution der zweiten Imidazolgruppe erfolgt wesentlich langsamer, da nun die aktivierende Wirkung des konjugierten ersten Imidazolrestes fehlt.

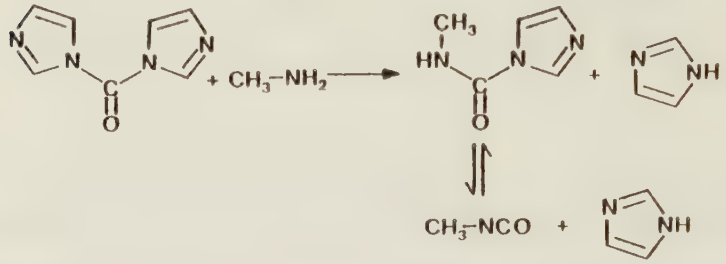


Durch die Konjugation der beiden CO-Gruppen zeigt sich in den IR-Spektren der entstehenden Tetraalkylbiuretderivate eine Verschiebung der Carbonylbanden zu kürzeren Wellenlängen im Vergleich mit Tetraalkylharnstoff von 11 - 31 cm^{-1}.

Die oben formulierte Bildung des Biuretgrundgerüstes im ersten Reaktionsschritt wird auch dadurch belegt, daß die möglichen Produkte der Reaktion mit sekundären Aminen, Imidazol-N-carbonsäure-N',N'-dialkylamid und N,N-Dialkylharnstoff, selbst bei höheren Temperaturen nicht miteinander reagieren.



Primäre Amine sind zur Biuretbildung mit N,N'-Carbonyldiimidazol auf Grund sterischer Hinderung nicht in der Lage. Der Versuch, ein Mol Methylammoniumchlorid unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei Mol N,N'-Carbonyldiimidazol umzusetzen, führt nur bis zur Stufe des Methylisocyanats [23].



Die Aminolyse mit sekundärem Amin liefert ausschließlich Trialkylharnstoff.

N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate sind bisher noch nicht untersucht worden *). Ihre speziellen Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

*) Das als Hydrolyseprodukt in Literatur 27 erwähnte Tetramethylbiuret wird nicht näher charakterisiert.

2.3. NMR-Spektren der Säureamide

Für die Charakterisierung und Strukturaufklärung der dargestellten Säureamide erwies sich die Protonenkernresonanzspektroskopie als besonders geeignet.

Die von 1-Phenyläthylamin abgeleiteten Amide zeigen für die α-Methyl-, N-Methyl-, Benzyl-, Stickstoff- und Phenylprotonen jeweils charakteristische chemische Verschiebungen. Zudem erleichtert die Kopplung des Benzylprotons mit den Protonen der α-Methylgruppe mit einer Kopplungskonstanten von 7 Hz die Zuordnung. Das Auftreten von Rotationsisomeren, infolge eingeschränkter Drehbarkeit um die CO-N-Achse, ist mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren leicht nachzuweisen. Spektren der 3-Pinanmethylbiuretderivate werden allerdings durch die Überlagerung der Rotationsisomeren sehr komplex. Ihre Aussagekraft ist dadurch begrenzt.

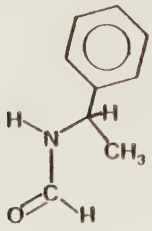
Die Entkopplung des Stickstoffprotons vom Quadrupolmoment gibt ein Maß für die Azidität der Verbindung.

Während die intermolekulare Wechselwirkung dieser Protonen zu einer Bandenverbreiterung in den IR-Spektren führte, ergibt sich hier eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Konzentration.

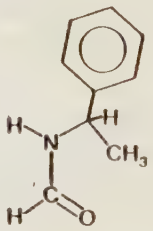
Formamide

N-S-1-Phenyläthylformamid (2)

Das Proton der Formylgruppe erscheint bei δ = 8,03, die fünf Protonen der Phenylgruppe bei δ = 7,3. Die beim Dimethylformamid bekannte Einschränkung der Rotation bei tiefer Temperatur um die CO-N-Achse [31, S. 240] tritt hier schon bei Raumtemperatur auf. Das Quadruplett des Benzylprotons (δ = 5,1) überlagert sich daher mit dem Quadruplett des Rotationsisomeren zu einem Quintett. Das N-H-Proton ist durch die Kopplung mit dem Formylproton und durch die weitere Aufspaltung in Rotationsisomere bei δ = 4,5 nur schlecht zu lokalisieren.
Die Absorption der Alkylgruppe bei höherem Feld ist in Kern-Overhauser-Experimenten an Dimethylformamid der zur Carbonylgruppe transständigen Alkylgruppe zugeordnet worden [31, S. 309]. Die durch die Wechselwirkung des N-H-Protons mit dem Carbonylsauerstoff bedingte Bevorzugung des Rotationsisomeren A vor B zeigt sich am deutlichsten am Dublett der α-Methylprotonen.



A



B

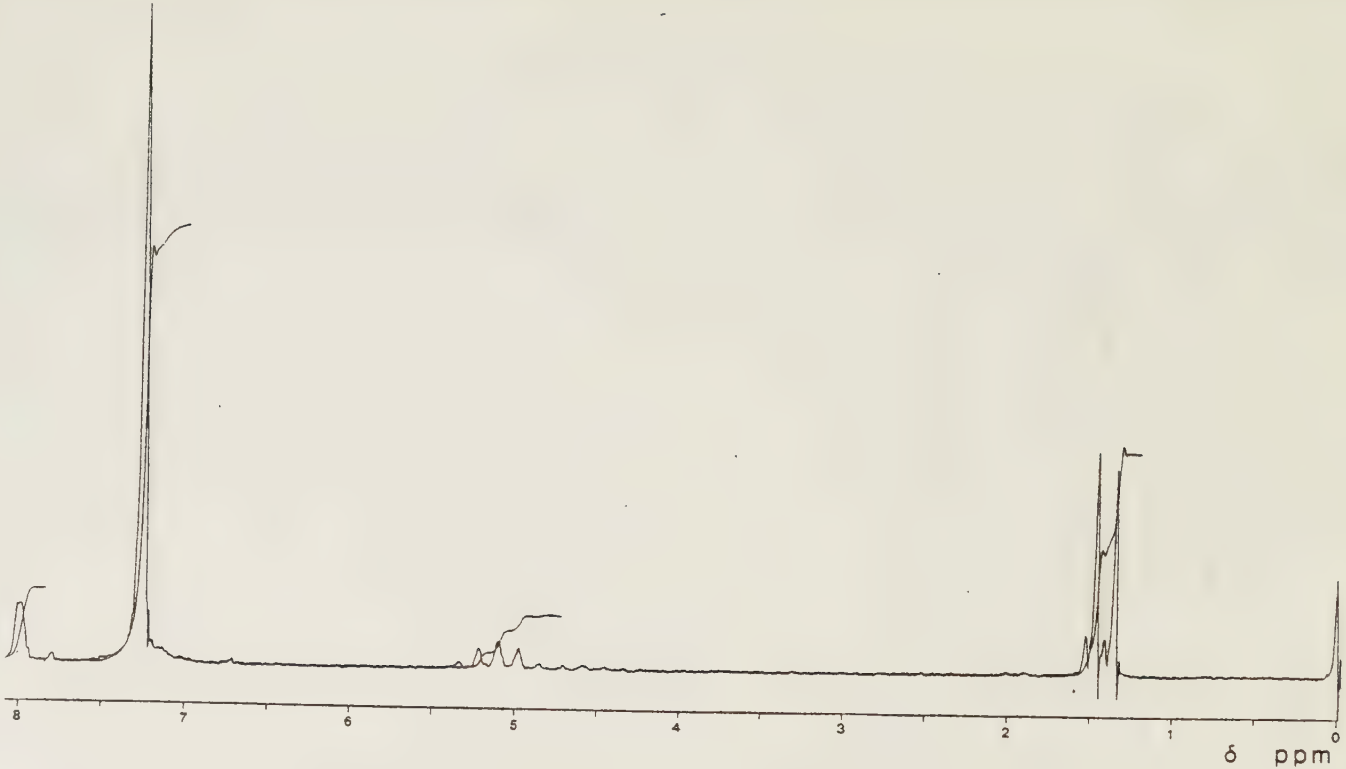


Abb. 2.6 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): N-S-1-Phenyläthylformamid (2)

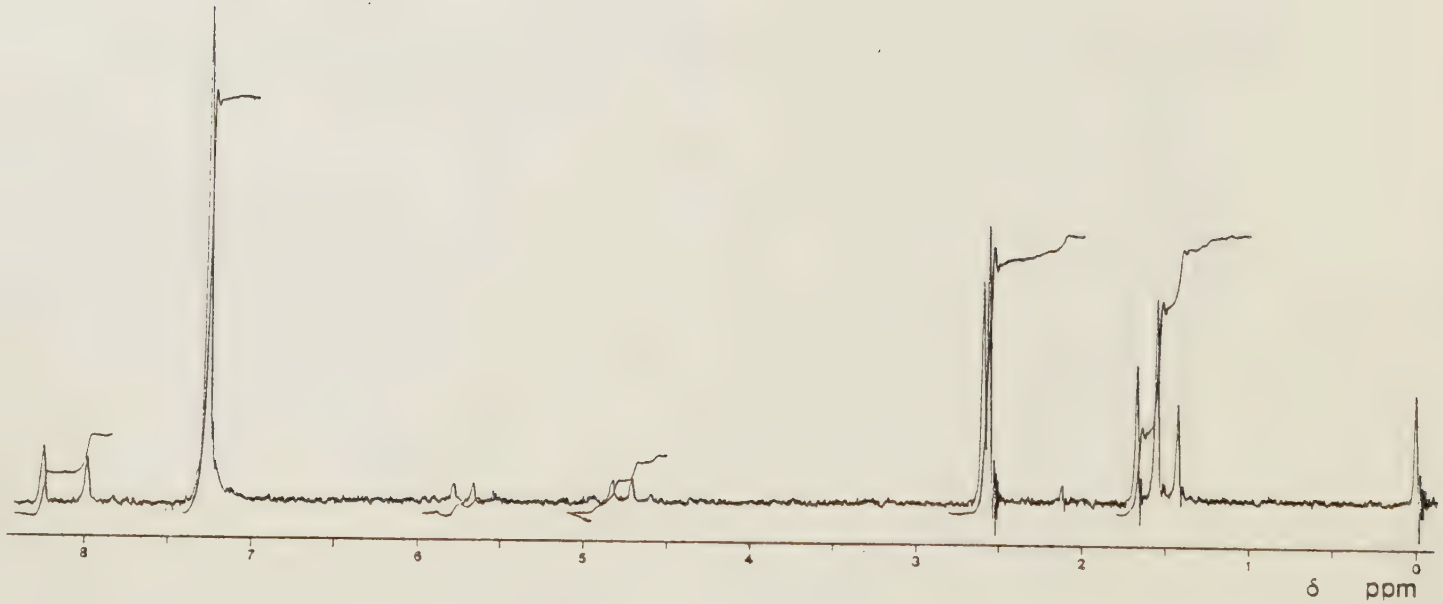
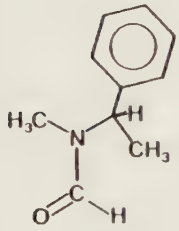


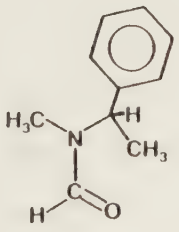
Abb. 2.7 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): N-S-1-Phenyl-äthyl-N-methylformamid (6)

N-S-1-Phenyläthyl-N-methylformamid (6)

Außer dem Singulett der Phenylprotonen bei δ = 7,25 findet man eine Verdopplung aller Absorptionen durch eingeschränkte Rotation um die CO-N-Achse bei Raumtemperatur. Das Singulett der N-Methylprotonen findet sich bei δ = 2,55 und 2,585, das des Formylprotons bei δ = 7,97 bzw. 8,24 und das Quadruplett des Benzylprotons bei δ = 4,74 bzw. 5,72. Die Dubletts der α-Methylprotonen bei δ = 1,495 und 1,57 überlagern sich zu einem scheinbaren Triplett. Die Integration zeigt, daß beide Rotationsisomeren in nahezu gleicher Menge vorliegen.



A



B

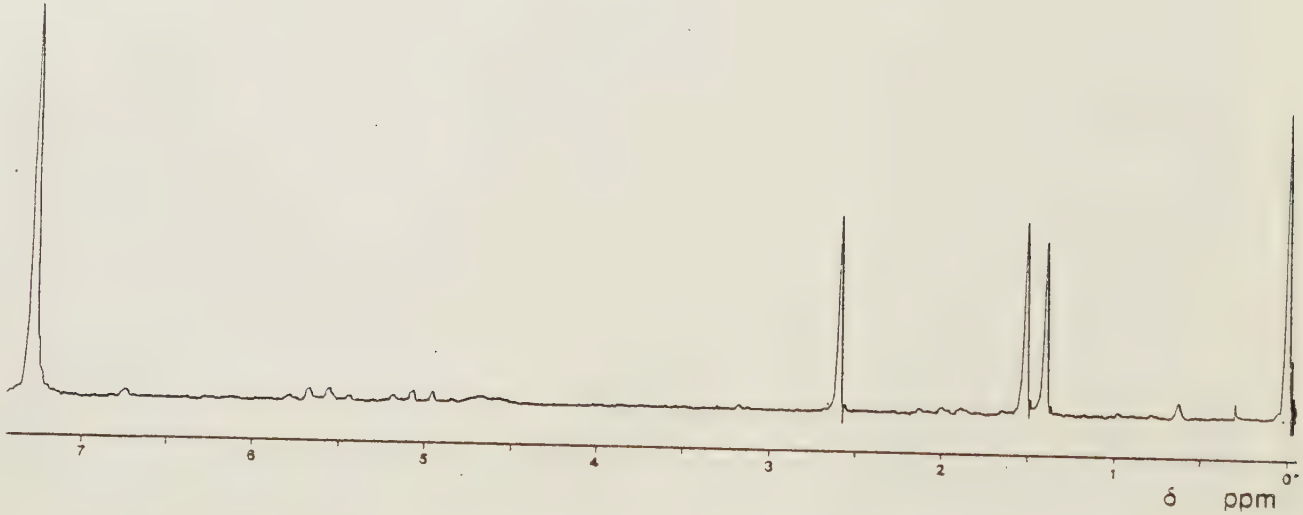
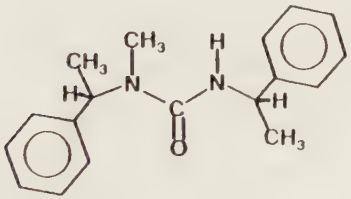


Abb. 2.8 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): N,N'-Di-S-1-phenyl-äthyl-N-methylharnstoff (8)

Harnstoffe

N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N-methylharnstoff (8)

Die Phenylprotonen zeigen ein Singulett bei δ = 7,27, die N-Methylprotonen eines bei δ = 2,58. Das Dublett der α-Methylprotonen liegt bei δ = 1,46. Das Quadruplett des Benzylprotons am sekundären Stickstoff bei δ = 5,62 erfährt gegenüber dem Benzylproton am tertiären Stickstoff bei δ = 5,02 eine Verschiebung zu tieferem Feld. Rotationsisomere werden bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Das Quadrupolmoment des Stickstoffs führt zu einer breiten Absorption des N-H-Protons bei δ = 4,47 - 4,80.



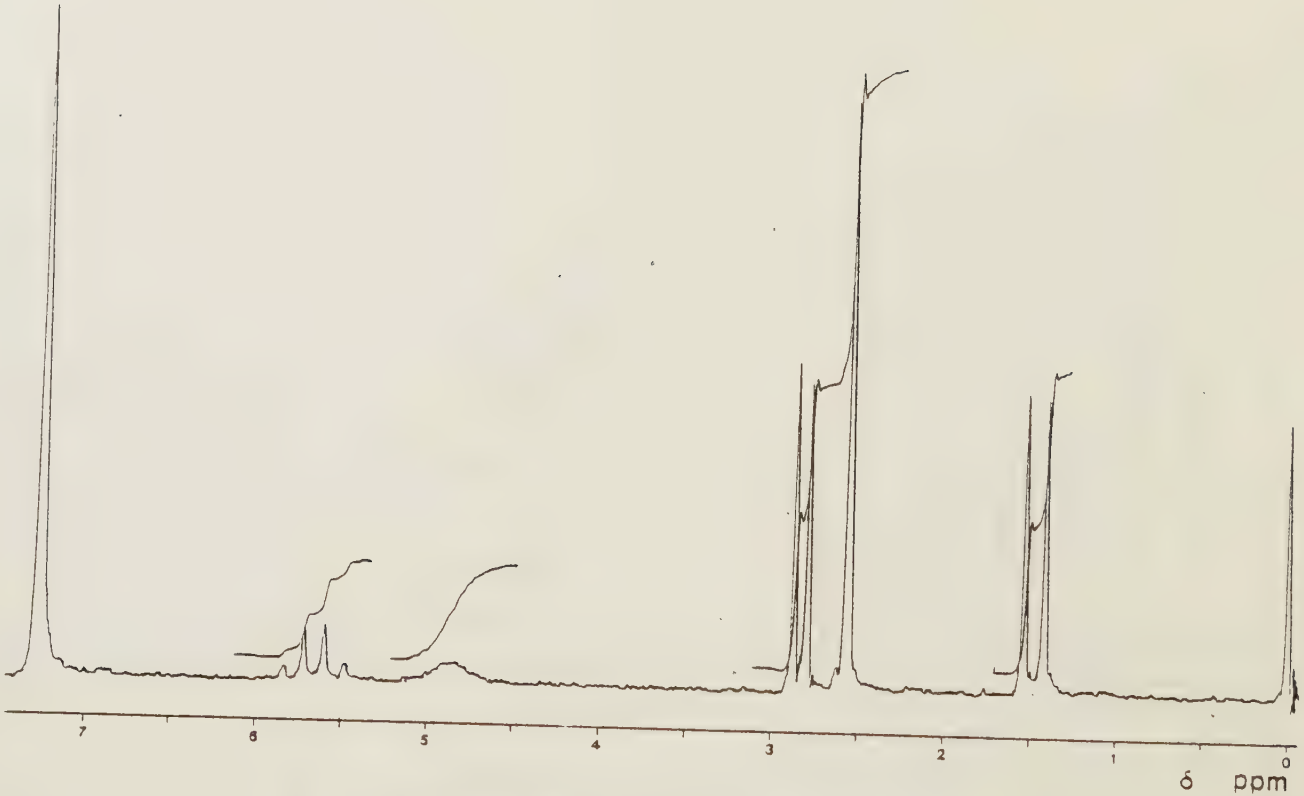
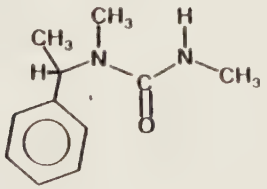


Abb. 2.9 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): N-S-1-Phenyläthyl-N,N'-dimethylharnstoff (9)

N-S-1-Phenyläthyl-N,N'-dimethylharnstoff (9)

Die Phenylprotonen erscheinen als Singulett bei $\delta = 7{,}28$. Die Kopplung der α-Methylprotonen mit dem Benzylproton führt zu einem Dublett bei $\delta = 1{,}48$ und einem Quadruplett bei $\delta = 5{,}66$ ($J_{1,2} = 7$ Hz). Die N-Methylprotonen des tertiären Stickstoffs ergeben ein Singulett bei $\delta = 2{,}57$, die N-Methylprotonen des sekundären Stickstoffs erscheinen als Dublett bei $\delta = 2{,}83$ durch Kopplung mit dem N-H-Proton ($J_{1,2} = 4{,}8$ Hz). Durch das Quadrupolmoment des Stickstoffkerns findet man für das N-H-Proton eine breite Absorption bei $\delta = 4{,}67 - 5{,}15$, wodurch die Kopplung mit den N-Methylprotonen nur schwach sichtbar wird. Das Auftreten von Rotationsisomeren wird bei Raumtemperatur nicht beobachtet.



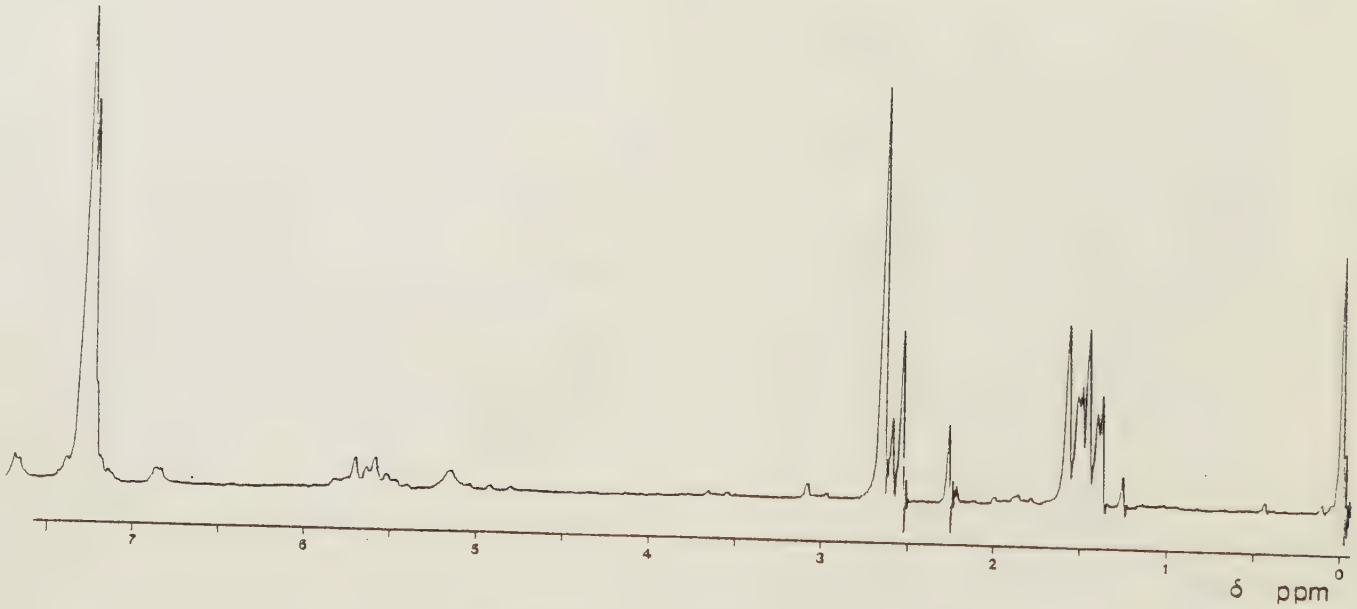
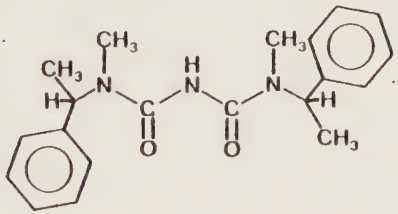


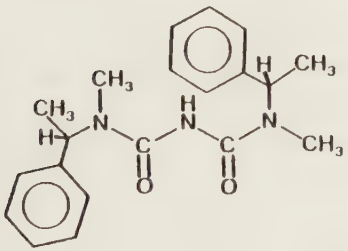
Abb. 2.10 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): N,N'-Di-S-1-phenyäthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

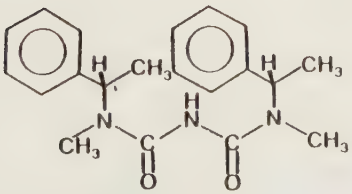
Tetraalkylbiuret

N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

Wie aus der Literatur bekannt ist [32], zeigt N,N'-Dimethylbiuret bei tiefer Temperatur eingeschränkte Rotation um die CO-NR_2-Achse. Die behinderte Rotation im N,N'-Di-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret führt bereits bei Raumtemperatur zu drei Rotationsisomeren. Im Spektrum zeigen sich drei α-Methyldubletts (δ = 1,44; 1,47; 1,52; $J_{1,2}$ = 7 Hz) unterschiedlicher Intensität sowie drei entsprechende N-Methylsinguletts bei δ = 2,29, 2,55 und 2,68. Das Singulett bei δ = 2,62 zeigt eine Verunreinigung mit N-1-Phenyläthyl-N-methylharnstoff.







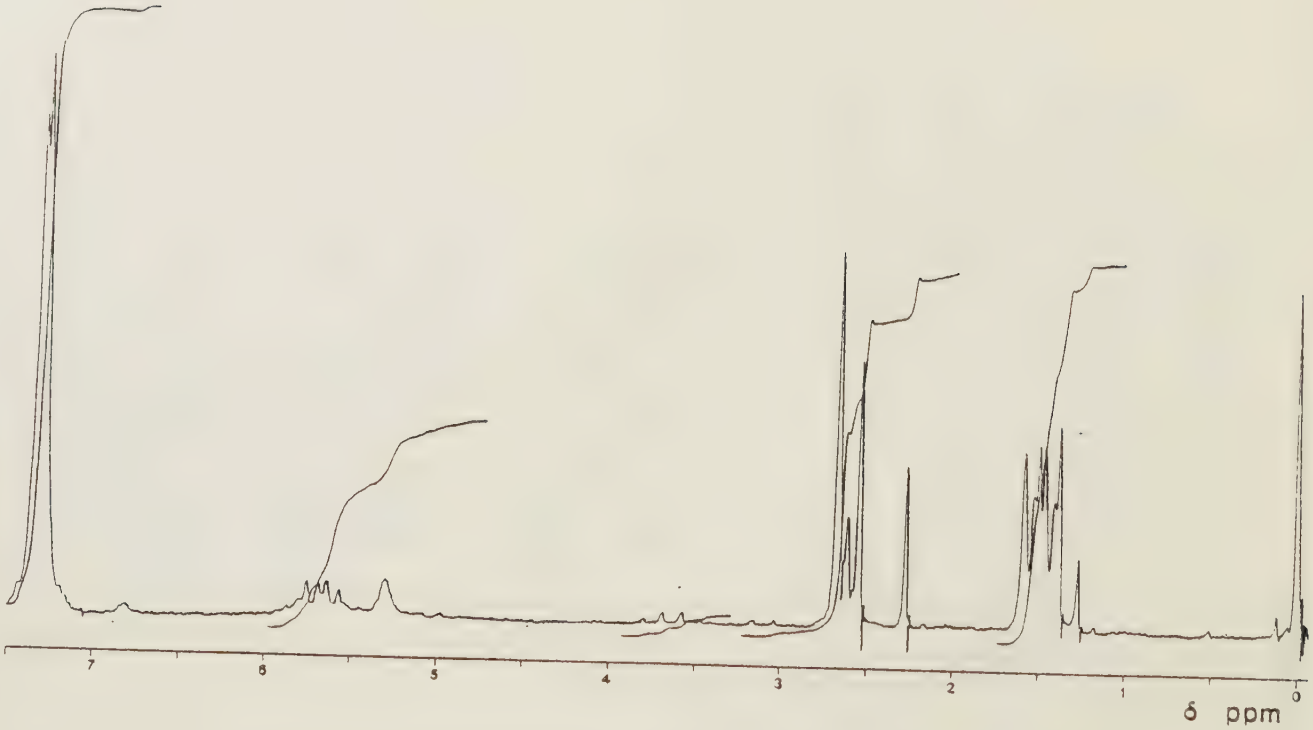


Abb. 2.11 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

Die Integration ergibt ein Verhältnis von etwa 4:2:1 der drei Isomeren. Das Intensitätsverhältnis dieser Rotationsisomeren ist in geringem Maße konzentrationsabhängig. Die Überlagerung der Quadrupletts der Benzylprotonen führt zu einem Multiplett bei δ = 5,66. Die Phenylprotonen zeigen ebenfalls eine schwache Aufspaltung in zwei Singuletts bei δ = 7,34 und 7,37. Das N-H-Proton gibt im Vergleich mit den Amidprotonen der Harnstoffe ein wesentlichschärferes Signal bei δ = 5,21 - 5,38, was auf die stärkere Entkopplung des Wasserstoffs vom Quadrupolmoment des Imidstickstoffs zurückzuführen ist. Bedingt durch die Konjugation des Stickstoffs mit den beiden Carbonylgruppen zeigt sich hier der saure Charakter des an ihm befindlichen Protons. Die Konzentrationsabhängigkeit der Resonanzfrequenz dieses Protons weist auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung hin.

2.4. Massenspektren der Tetraalkylbiuretderivate

Die Molmassenbestimmung mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung ergab auf Grund der starken Lösungsmittelaffinität der Tetraalkylbiuretverbindungen in den meisten Fällen zu niedrige Werte. Mit Hilfe der Felddesorptionsmassenspektrometrie wurde aber für alle Derivate der Molekülionpeak erhalten. Daneben zeigt sich ein für N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret charakteristisches Zerfallsmuster, das aus der Tabelle hervorgeht. Neben den verschiedenen Abbaustufen zum Biuretgerüst zeigt sich erwartungsgemäß der Zerfall in die Harnstoff- und die Aminkomponente.

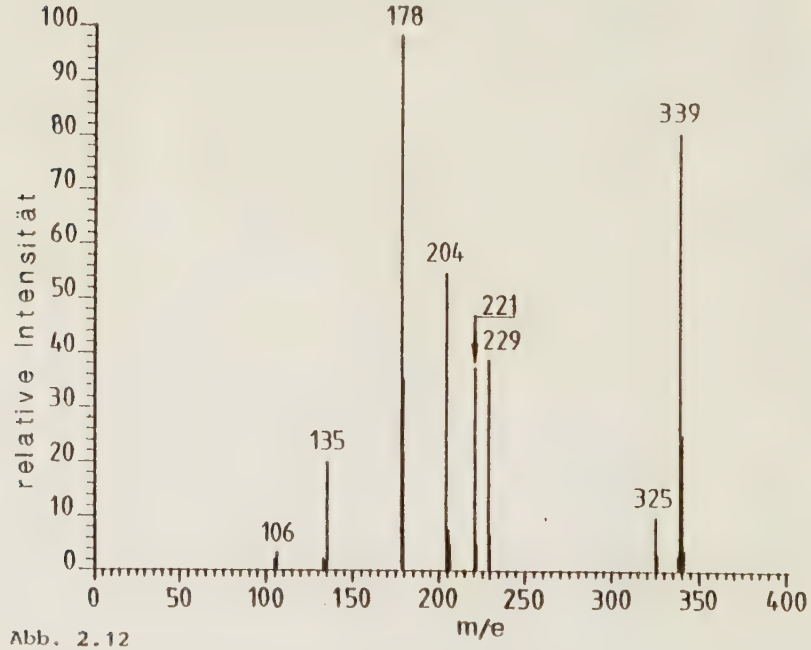
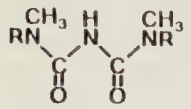
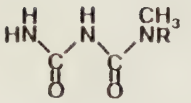
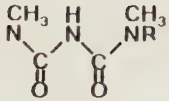
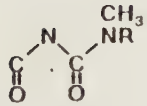
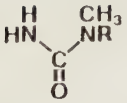


Abb. 2.12

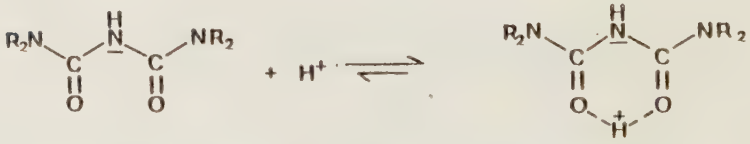
FD-Massenspektrum von N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

Zerfallsmuster der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate im FD-Massenspektrum

R =	1-Phenyläthyl- (11)	3-Pinanmethyl- (12)
	339	431
	221	267
	-	281
	204	-
	178	224
	135	-

2.5. Allgemeine Eigenschaften der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate

In den üblichen organischen Lösungsmitteln sind N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate gut löslich, nur in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder Pentan ist die Löslichkeit verringert. Umgekehrt löst Tetraalkylbiuret unter Verflüssigung Lösungsmittel, die oft nur durch längeres Erwärmen im Vakuum wieder vollständig entfernt werden können. Beim Versuch, Tetraalkylbiuret aus Lösungsmitteln umzukristallisieren, wird daher stets ein öliger Rückstand erhalten. Aus der Schmelze ist jedoch in den meisten Fällen eine Kristallisation möglich, im Falle der Verbindungen mit längeren Alkylresten allerdings nur durch kontrolliertes Verdampfen eines zugesetzten Lösungsmittels aus der Schmelze über einen längeren Zeitraum. Die Keimbildung ist in diesen hochviskosen Schmelzen, die sich zu dünnen Fäden ausziehen lassen, stark eingeschränkt. Diese starken intermolekularen Kräfte können durch die Wechselwirkung der Carbonylgruppen mit dem Wasserstoff am Imidstickstoff erklärt werden. Das NMR-Spektrum zeigt, daß dieses Proton, wie für eine Imidoverbindung zu erwarten, sauren Charakter hat. Tetraalkylbiuret insgesamt reagiert schwach basisch. Da für N,N-Dialkylamide [33] wie für Harnstoff [34] die O-Protonierung bewiesen ist, ist dies auch für Tetraalkylbiuret anzunehmen. Die Konjugation über das freie Elektronenpaar des Imidstickstoffs führt dazu, daß die β-Dicarbonylgruppierung ein guter Protonakzeptor ist.

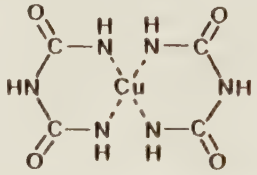


Für diese Anschauung spricht, daß die Lösung neutral reagiert,

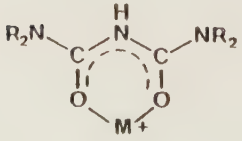
wenn die Position des Protons durch ein Kation besetzt wird. Die Bindung von Metallkationen zwischen den beiden Carbonylsauerstoffatomen führt zur Bildung von Chelatkomplexen der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate.

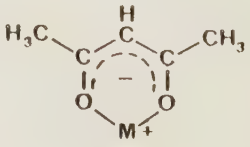
3. TETRAALKYLBIURETKOMPLEXE

Die charakteristische violettrote Farbreaktion von Biuret- mit Kupfer(II)ionen in Gegenwart von Kaliumhydroxid ist seit langem bekannt [35, 36]. Das Kupferion bildet hierbei mit zwei Biuretliganden einen Chelatkomplex, wobei die Komplexbindung am Stickstoff erfolgt.

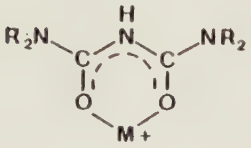


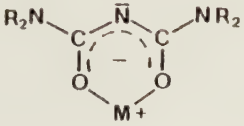
Im Falle des N,N,N',N'-Tetraalkylbiurets blockieren die Alkylreste die Position des Metallzentralatoms. Zudem kann an den endständigen Stickstoffatomen kein Wasserstoff mehr abgespalten werden. Im Molekülmodell des N,N,N',N'-Tetraalkylbiurets läßt sich eine cyclische Anordnung der Stickstoffatome durch die sterische Hinderung der Alkylreste nicht aufbauen; selbst eine trans-Anordnung der beiden CO-Gruppen ist nur unter starker Deformation des Biuretgerüstes möglich. Tatsächlich wurde sowohl für Biuret selbst [37], wie auch für N,N-Dimethylbiuret [32] eine cis-Anordnung der beiden Carbonylgruppen gefunden. Es ist nun naheliegend, bei der Reaktion der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate mit Übergangsmetallionen die Bildung eines über die Carbonylsauerstoffatome gebundenen Chelatkomplexes zu erwarten, wie er auch in den β-Diketonaten vorliegt.





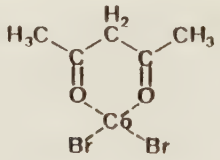
Im Gegensatz zu den β-Diketonen sind die beiden Carbonylgruppen durch das freie Elektronenpaar des Imidstickstoffs schon im freien Liganden konjugiert. Daher leiten sich vom N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret zwei Komplexreihen ab, in denen der Ligand neutral oder als Anion vorliegen kann.





3.1. Neutralligandkomplexe mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret

Wasserfreie Salze der Übergangsmetalle lösen sich gut in N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretschmelzen. Die Schmelzen sind in der Farbe des jeweiligen Kations gefärbt. Die Bildung von Solvatkomplexen, die bei Dimethylformamid [38] nachgewiesen ist und bei Tetramethylharnstoff [39] angenommen wird, kann auch hier erwartet werden. Komplexe des 2,4-Pentandions mit Kobalt(II)bromid [40], Zinn-, Titan- und Zirkoniumtetrachlorid [41] sowie mit Nickel(II)sulfat [42] sind in der Literatur beschrieben worden. In diesen Komplexen ist die Ketoform des 2,4-Pentandions, wie abgebildet,



als Neutralligand gebunden. Diese Addukte lassen sich sehr leicht in die entsprechenden 2,4-Pentandionate überführen. Im Vergleich mit den genannten Verbindungen befähigt die konjugierte CO-NH-CO-Gruppierung schon den Neutralliganden zur Chelatbindung. Dies erklärt die Stabilität und die leichte Bildung der Komplexe von N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret mit Übergangsmetallen.

Die Darstellung der Komplexe erfolgt durch Lösen der wasserfreien Metallsalze mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret in einem geeigneten Lösungsmittel oder direkt in der Schmelze.

Kristallwasserhaltige Salze werden mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel angesetzt und anschließend Wasser und Lösungsmittel durch azeotrope Destillation entfernt. Die Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösungsmitteln ist von der Art des Kations und der Größe der Alkylreste des Neutralliganden abhängig. Das Anion des komplexierten Metallsalzes, das mit in das Lösungsmittel geschleppt wird, ist in geringem Maß mitbestimmend für die Lösungseigenschaften.

Metallsalz-Solvatkomplexe mit HTAB =
N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

Komplex	Aussehen	Löslichkeit	Eigenschaften
I $AgNO_3$ HTAB	farblose Schmelze	EtOH	Zersetzung zu Ag^0
II $CuSO_4$ 2HTAB	blaue Schmelze	$CHCl_3$	stabil an Luft
III $FeSO_4$ 2HTAB	-	EtOH	rasche Oxidation zu Fe^{3+}
IV $FeCl_3$ 3HTAB	tiefrote Lösung	EtOH	Bildung eines roten Niederschlages
V $NiSO_4$ 2HTAB	grüne Schmelze	$CHCl_3$	stabil an Luft
VI $PdCl_2$ HTAB	goldgelbe Schmelze	Et_2O	stabil an Luft stabil gegen H_2

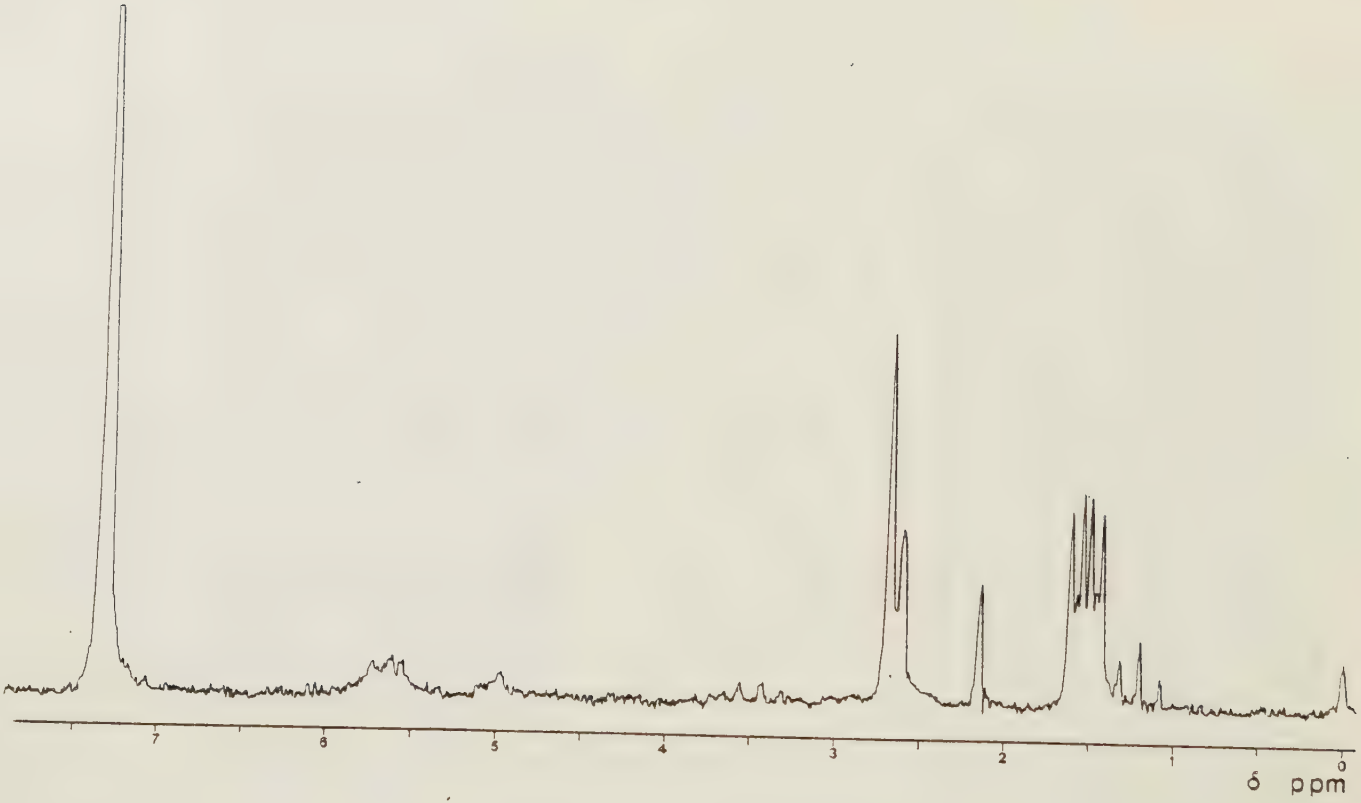


Abb. 3.1. NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Nickel(II)sulfat-bis-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret V

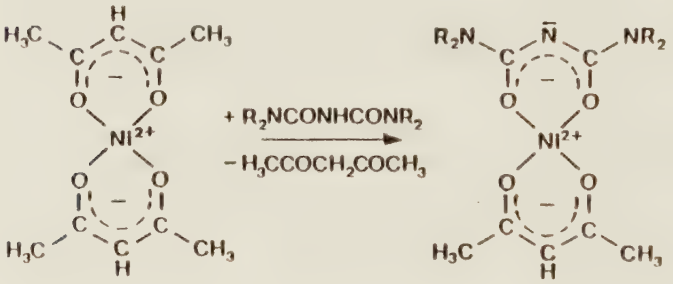
Das NMR-Spektrum des Nickelkomplexes V zeigt das Vorhandensein des Imidprotons bei δ = 4,95 und gleicht, bis auf ein verändertes Rotationsisomerenverhältnis und eine schwache Peakverbreiterung, dem Spektrum des freien Liganden (11). Lediglich für das Rotationsisomer, dessen N-Methylgruppe dem Nickelatom benachbart ist, wird eine Verschiebung zu höherem Feld beobachtet.

Die IR-Spektren zeigen kaum Abweichungen zur Lage der Banden im freien Liganden, lediglich die Intensität der Banden ist verändert. Wie für den Nickelsulfatkomplex V gezeigt werden kann, absorbiert das Sulfation bei ν = 1095 cm^{-1}, einer für einzähnig komplex gebundenes Sulfat charakteristischen Wellenlänge [43].

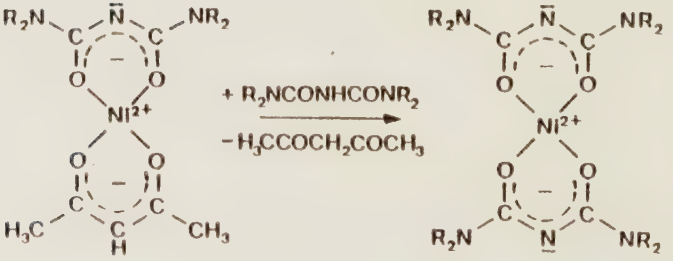
Im FD-Massenspektrum findet sich kein Molekülionpeak des Komplexes, sondern nur die Peaks der Fragmente. Durch Lösungsmittel, die zwar den Liganden, nicht aber den Komplex lösen, werden die N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretkomplexe solvolytisch gespalten.

3.2. Anionligandkomplexe mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret

Während im Falle der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretneutralliganden die Komplexe durch einfaches Lösen der Metallsalze erhalten werden, muß zur Darstellung der Anionligandkomplexe das Proton am Imidstickstoff entfernt werden. Dies geschieht am einfachsten durch Umkomplexieren des entsprechenden 2,4-Pentandionats mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret, wobei das entstehende 2,4-Pentandion im Vakuum bei 80 - 110 °C entfernt wird.



M^+: 256 M^+: 497



M^+: 497 M^+: 734

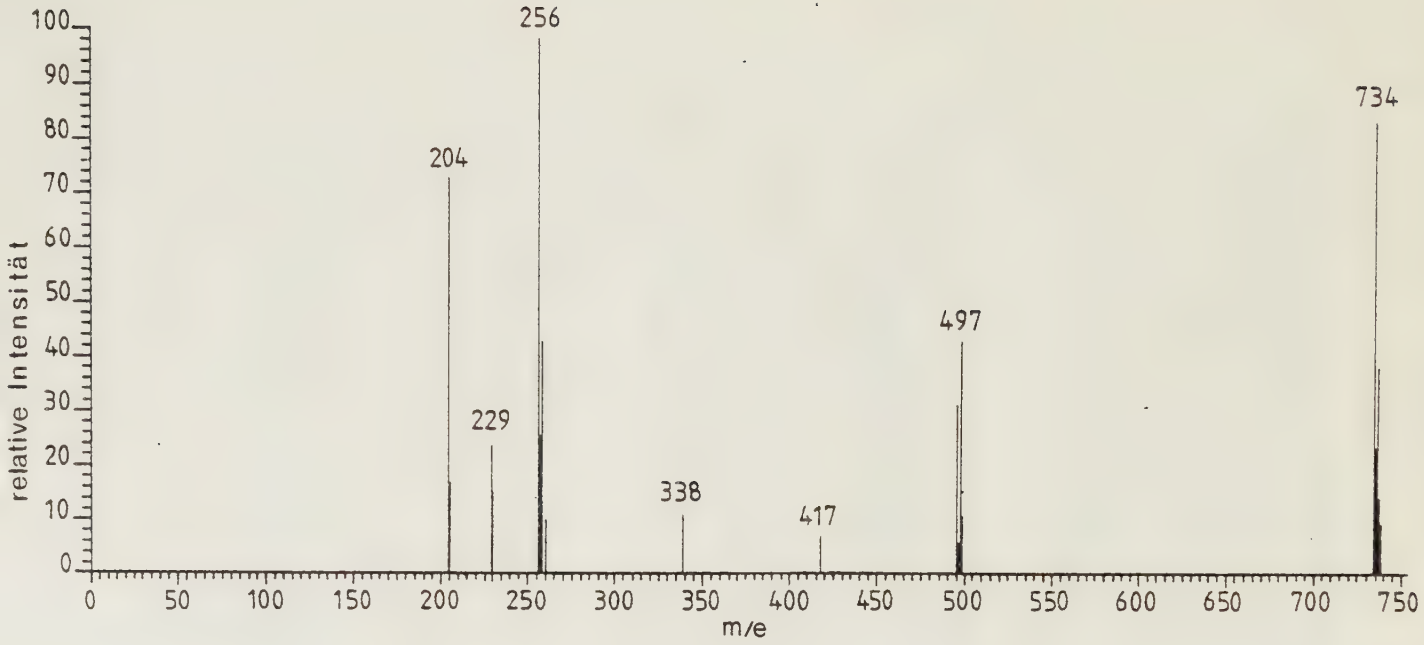


Abb. 3.2 FD-Massenspektrum der nebenstehenden Reaktion von Nickel(II)dipentandionat mit N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret M^{+}_{Ligand}: 338

Unterbricht man die Reaktion vor dem vollständigen Ablauf, so läßt sich im FD-Massenspektrum der sukzessive Ersatz der 2,4-Pentandionatliganden durch die Tetraalkylbiuretanionliganden zeigen. Zwischen den Molekülionen des 2,4-Pentandionats und des Biuretanionkomplexes erscheint das Molekülion des gemischten Komplexes im Massenspektrum. Daneben findet sich der Massenpeak des Ligandanions und sein charakteristisches Zerfallsmuster.

Ist das Ausgangsmaterial, wie im Falle des Dicarbonylrhodium-2,4-pentandionats, im Vakuum flüchtig, so kann das Dimere Dicarbonylrhodium(I)chlorid mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret in Gegenwart von Bariumcarbonat als Protonakzeptor nach dem Verfahren von Bonati und Wilkinson [44] umgesetzt werden. Da das saure Imidproton sehr leicht abgespalten wird, verläuft die Reaktion unter sehr milden Bedingungen. Eine Reinigung des Rhodiumkomplexes ist, wie beim entsprechenden Trifluoracetylcampherat [45] durch Säulenchromatographie über Kieselgel möglich.

Das NMR-Spektrum des Rhodiumkomplexes (14) zeigt die Abwesenheit des Imidprotons sowie ein verändertes Verhältnis der Rotationsisomeren. Dabei erfährt die N-Methylgruppe des Liganden (11) in der dem Rhodiumatom benachbarten Stellung eine starke Verschiebung zu höherem Feld (δ = 0,08).
Der Paramagnetismus des Nickelkomplexes (15) führt zu einer Verschiebung aller Signale nach höherem Feld, wobei die ungünstige Relaxation des Nickelions eine sehr starke Bandenverbreiterung bewirkt.

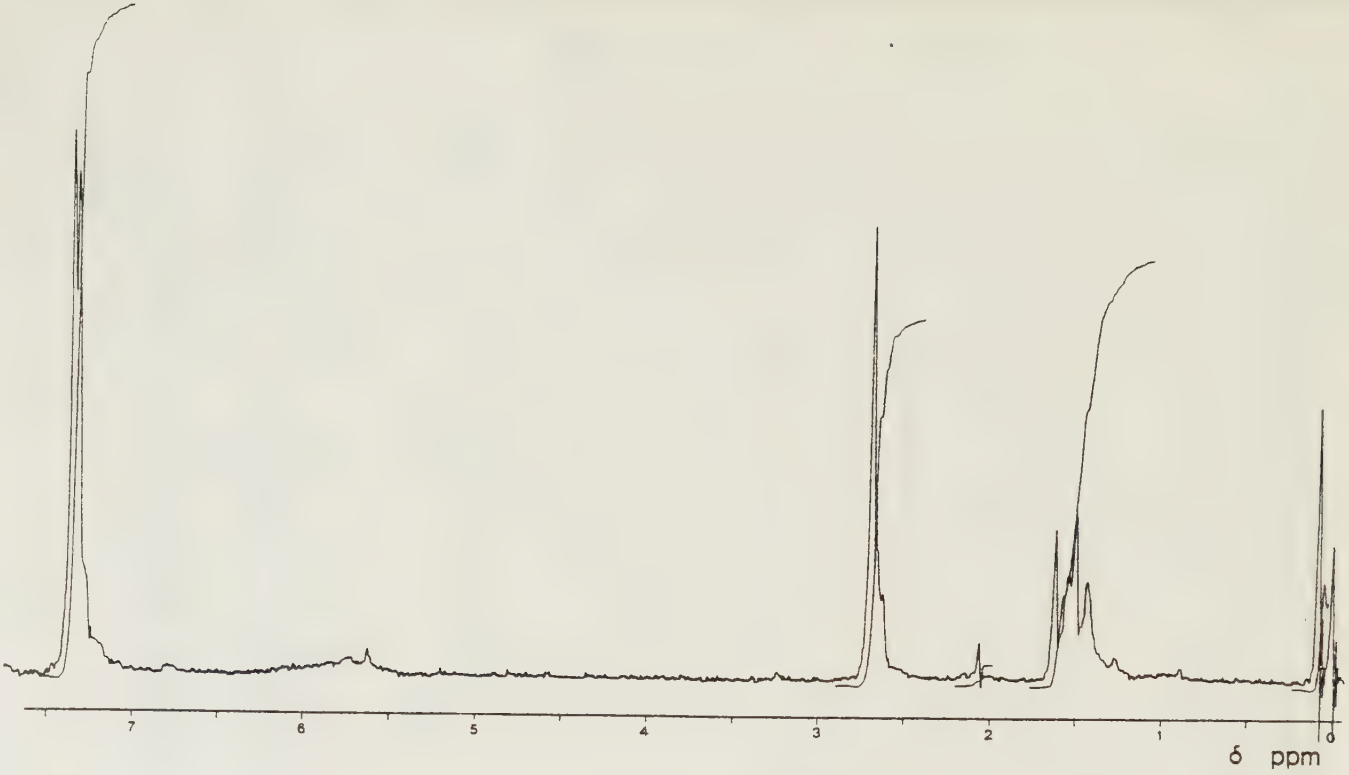


Abb. 3.3 NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Dicarbonylrhodium(I)-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret-anionkomplex (14)

Im FD-Massenspektrum des Rhodiumkomplexes findet sich neben dem Molekülion nicht das Ligandanion, sondern seine protonierte Form.

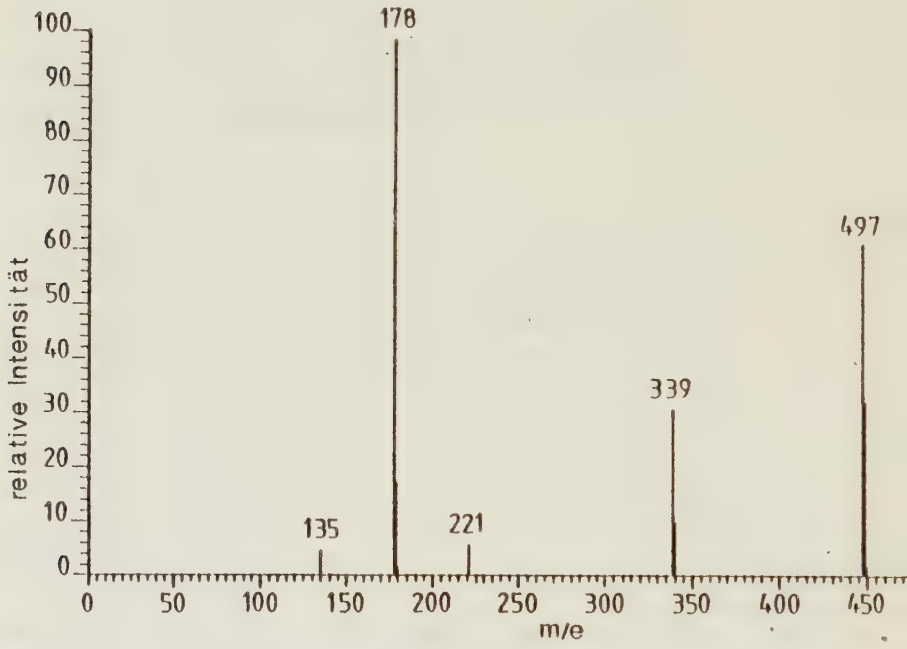


Abb. 3.4
FD-Massenspektrum: Dicarbonylrhodium(I)-N,N'-di-S-1-phenyl-äthyl-N,N'-dimethylbiuret-anionkomplex (14)
M^+ : 497 MH^+_{Ligand} : 339

Seit Calvin [46] die Stabilität der 2,4-Pentandionate durch eine benzolanaloge Resonanz erklärt hat, untersuchten mehrere Autoren [47 - 53] den aromatischen Charakter dieser Stoffklasse. Neuere Arbeiten [54] bestätigen, daß in den Metallchelaten eine symmetrische

Elektronenverteilung vorliegt, nicht jedoch im 2,4-Pentandionat selbst [54]. Die letztgenannten Autoren konnten im IR-Spektrum des Kupfer-2,4-pentandionats durch Markierung mit schweren Isotopen die Banden der C-O und C-C-C-Valenzschwingungen des Chelatringes zuordnen [55].

Da die Elektronenverteilung schon im N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret symmetrisch ist, weichen die IR-Spektren der Tetraalkylbiuretanionkomplexe in geringerem Maß von denen der freien Liganden ab, als dies bei den β-Diketonaten der Fall ist. Die Valenzschwingungen des Chelatgerüstes, die im Spektrum des freien Liganden nicht auftreten, können jedoch leicht gefunden werden. Bei den Chelatgerüstschwingungen der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretkomplexe, an denen Stickstoffatome beteiligt sind, ist auf Grund des höheren Atomgewichts eine langwellige Verschiebung im Vergleich mit den 2,4-Pentandionaten zu erwarten. Die durch ^{13}C-Markierung bei letzteren gemessene langwellige Verschiebung [56] gibt einen Hinweis auf die in unserem Fall zu erwartende Lage der Banden und erleichtert die Zuordnung der C-O- und C-N-C-Valenzschwingungen des Chelatrings. Für die in der Tabelle aufgeführten Komplexe werden dabei folgende Werte gemessen:

	(15) Ni(II)	(16) Pd(II)	(14) $(CO)_2Rh(I)$
CO symm.	1586	1585	1559
CO asymm.	1372	1382	1380
CNC asymm.	1516	1518	1506
CNC symm.	1260	1283	1270
Ringdef.	760	762	746

Frequenzen der Chelatgerüstschwingungen in den Metall-N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuretanionkomplexen (cm^{-1}).

Die Carbonylliganden des Rhodiumkomplexes zeigen eine dreifache Aufspaltung bei einer für endständige Rhodiumcarbonylkomplexe [57, 58] charakteristischen Frequenz:

$$2071,\ 2038,\ 2000\ cm^{-1}$$

Abb. 3.5

IR-Spektrum (Film): Dicarbonylrhodium(I)-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuretanionkomplex (14)

Die Ringdeformationsschwingung ist im Vergleich mit den 2,4-Pentandionaten zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegt im gleichen Bereich wie die Hydroxymethylencampherat-Chelatkomplexe [59].

4. GASCHROMATOGRAPHIE

4.1. Gaschromatograph

Zur Untersuchung der komplexbildenden Trennphasen wurde der Zweisäulengaschromatograph Aerograph 1740 der Firma Varian mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Beide Säulen besitzen getrennte Gasstromregulierung und einen eigenen Einlaßteil. Gasförmige und leicht verdampfbare Olefine werden über ihren Druck in einer Probeschleife von 0,25 ml Volumen dosiert und im Gaszustand mit Hilfe eines Probengeberventils eingelassen. Flüssige Olefine werden direkt oder als Pentanlösung bei 100 °C Injektortemperatur eingespritzt. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde mit 100 mAh Heizstrom und bei höchster Signalverstärkung (Maximalausschlag 1 mV) betrieben. Der Schreiberausgang konnte für Messungen mit der Referenzsäule umgepolt werden. Als Trägergas diente Helium, das mit Molekularsieb 4 Å von Wasserspuren gereinigt wurde.

4.2. Säulen

Als Trägermaterial diente, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, Chromosorb W, HMDS, acid washed 80 - 100 mesh. Das Trägermaterial wurde mit 10 Gew.% der Metallkomplexlösung in Chloroform (4,5 g Chromosorb, 500 mg Komplexlösung, 5 ml Chloroform) imprägniert und bis zur Homogenität geschüttelt. Das Lösungsmittel wurde im Argonstrom in einem Rotationsverdampfer bei 30 - 40 °C entfernt, bis das Trennmaterial rieselfähig und kein Chloroformgeruch mehr festzustellen war.

Die 2 m lange Teflonsäule von 3 mm Innendurchmesser wurde mit Hilfe eines Vibrators gefüllt, um eine dichte

Packung zu gewährleisten. Etwa 4,5 g Trennmaterial werden verbraucht. Die Säulenenden wurden mit Glaswollestopfen verschlossen. Die gefüllten Säulen wurden vor dem ersten Gebrauch 15 - 20 Stunden bei Raumtemperatur im Heliumstrom (35 ml/Minute) konditioniert. Die Referenzsäule wurde auf die gleiche Weise mit Trägermaterial gefüllt, das mit 10 Gew.% des reinen Liganden bzw. des Komplexlösungsmittels (Squalan) imprägniert worden war. Durch Einspritzung der Olefine in die Referenzsäule konnte so die eigene Trenncharakteristik des Komplexlösungsmittels ermittelt werden.
Die folgenden Übergangsmetallkomplexe wurden auf ihre Eignung als komplexierende Trennphasen für die Olefintrennung untersucht.

4.3. Komplexbildende Trennphasen

4.3.1. Silber(I)-α-Methylbenzylcyanid

Die Eignung von Silberbenzylcyanidkomplexen zur Trennung isomerer Olefine ist bekannt [13]. Bei der Verwendung von in α-Methylbenzylcyanid gelöstem Silbernitrat ergaben sich einige Verbesserungen für die Olefintrennung durch reduziertes Peaktailing, besonders bei Säulentemperaturen unter 20 °C. Die Anwendung bei höheren Temperaturen ist ab 50 °C beschränkt infolge des hohen Dampfdrucks des Liganden und beginnender Instabilität des Silberkomplexes bei dieser Temperatur [60]. Es zeigte sich, daß die Retentionsunterschiede der Olefinisomeren im Vergleich mit dem Benzylcyanid-Silbernitratkomplex keine Änderung erfahren. Die sterische Veränderung in der α-Position des Benzylcyanids wirkt sich also nicht in einer Erhöhung der Selektivität des Silberkomplexes für sterische Unterschiede der komplexierten Olefine aus.

Eine prinzipiell ähnliche Selektivität für Olefine bei verbesserten Eigenschaften unter erhöhten Temperaturbedingungen fanden D. Dautzenberg und H. Knözinger [61] an dem System α-Naphthylacetonitril-Silbernitrat. Trans-Cycloocten wird vom α-Methylbenzylcyanid-Silbernitratkomplex festgehalten und blutet nach einigen Stunden, kenntlich am intensiven charakteristischen Geruch des trans-Cyclooctens, aus der Säule.

4.3.2. Kronenätherkomplexe

Palladium(II)-18-Crown-6

Palladiumkomplexe wurden von anderen Autoren [62] für die gaschromatographische Olefintrennung eingesetzt. Der Palladium(II)chlorid-Kronenätherkomplex zeigte jedoch weder in Squalan noch im Überschuß des Liganden gelöst, eine Wechselwirkung mit den untersuchten Olefinen.

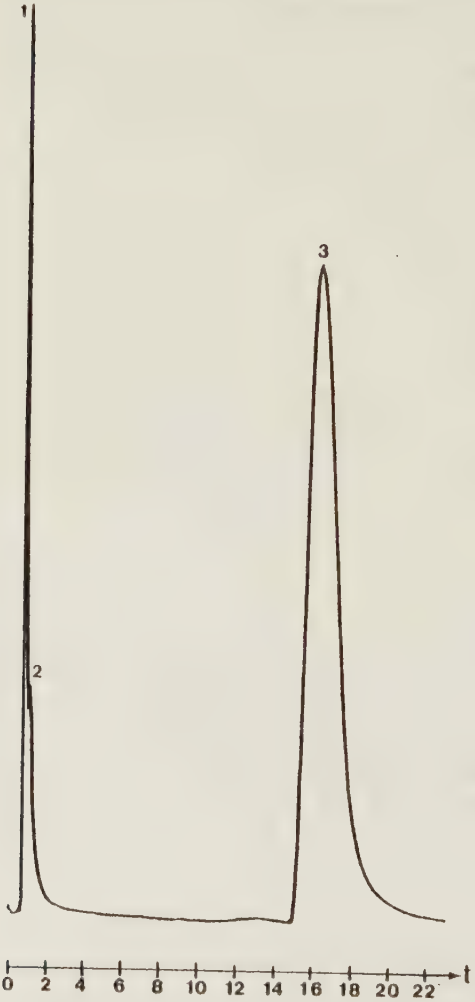
Thallium(I)-18-Crown-6

Der Einsatz von Thallium(I)komplexen ist für die Olefintrennung in der Gaschromatographie beschrieben worden [60]. Der Thallium(I)nitrat-Kronenätherkomplex zeigte aber, im Überschuß des Liganden gelöst, keine Erhöhung der Selektivität für Olefine.

Silber(I)-18-Crown-6

Im Gegensatz zu Silbernitratlösungen in Glykol und seinen Oligomeren [14] war der Silbernitrat-Kronenätherkomplex für die Trennung isomerer Olefine, mit Ausnahme der Cyclooctene, nicht geeignet. Die isomeren Butene erfahren keine Retentionszunahme im Vergleich mit dem reinen Liganden.

Trans-Cycloocten zeigt mit Ag^+-18-Crown-6 starke Wechselwirkung und erscheint bei 80 °C nach 16 Minuten am Säulenausgang, während cis-Cycloocten kurz nach dem Lösungsmittel (Pentan) nach 1,5 Minuten eluiert wird.



1: Pentan
2: cis-Cycloocten
3: trans-Cycloocten

Abb. 4.1

$AgNO_3$-18Crown-6 1mMol (10 Gew.%) auf Chromosorb W, HMDS, acid washed 80 - 100 mesh

Säule: 2 m x 3 mm Teflon Temperatur: 80 °C

4.3.3. Formamidkomplexe

Dimethylformamid und N-S-1-Phenyläthyl-N-methylformamid (6) lösen Silbernitrat. Beide Lösungen wurden als Trennphasen für Olefine untersucht. Es wurde im Vergleich mit reinem Formamid eine geringe Verbesserung der cis/trans-2-Buten-Auftrennung gefunden. Trans-Cycloocten wird bei niedrigen Temperaturen in der Säule festgehalten und blutet bei erhöhter Temperatur langsam aus der Säule.

4.3.4. Harnstoffkomplexe

Tetramethylharnstoff besitzt ein gutes Lösungsvermögen für Silbernitrat. Die als Trennphase untersuchte Silbernitratlösung zeigte keine Wechselwirkung mit Olefinen. Di- und trialkylsubstituierte Harnstoffe neigen mit Silbernitrat zur Zersetzung. Die untersuchten Trennphasen besitzen daher nur eine begrenzte Lebensdauer. Eine Olefintrennung wurde auch hier nicht beobachtet.

4.3.5. N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretkomplexe

Palladium(II)-Komplexe

Der Neutral- und Anionligandkomplex von Palladium(II) mit N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11) zeigt, in Squalan gelöst, keine spezifische Wechselwirkung mit den untersuchten Olefinen.

Silber(I)-Komplex

Der Neutralligandkomplex des N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiurets (11) mit Silbernitrat zersetzt

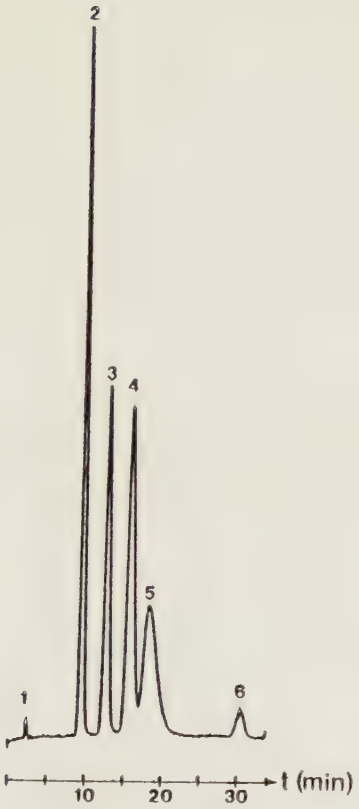
sich auch bei Lichtausschluß unter Abscheidung eines Silberspiegels. Für die Olefintrennung waren daher keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erhalten. Bei frisch mit dem Silberkomplex in Squalan imprägnierten Säulen konnte jedoch während der Konditionierungsphase eine beginnende Auftrennung der isomeren Butene beobachtet werden.

Dicarbonylrhodium(I)-Komplex

Der Dicarbonylrhodium(I)anionkomplex mit N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11) bewirkt, in Squalan gelöst, nach längerer Konditionierung im Trägergasstrom einen Retentionszuwachs für Olefine. Dabei zeigt sich für die isomeren Butene die gleiche Retentionsabstufung in der Reihenfolge 1-Buten > cis-2-Buten > trans-2-Buten > Isobuten, wie sie auch für Dicarbonylrhodium(I)-β-diketonatkomplexe [63, 64] typisch ist.
Mit steigender Konditionierungsdauer nähert sich der Retentionszuwachs nach etwa 120 Stunden einem Maximum. Diese Retentionszunahme ist von der Säulentemperatur und dem Gasmengenstrom abhängig. Mit dieser auch bei den Dicarbonylrhodium(I)-β-diketonaten auftretenden Erscheinung ist eine Tendenz zur Peakverbreiterung und Tailing verbunden. Bei Platinphosphiten [65] findet sich dieser Vorgang in extremer Form. Dabei ist bei den am stärksten wechselwirkenden 1-Olefinen mit dem größten Retentionszuwachs auch das ausgeprägteste Tailing verbunden. Dasselbe gilt für trans-Cycloocten, das im Gegensatz zu offenkettigen trans-Olefinen weit stärker als das isomere cis-Cycloocten zurückgehalten wird.
Durch Eingabe geringster Substanzmengen bei höchster Detektorempfindlichkeit läßt sich das Tailing jedoch gering halten. Unter optimierten Bedingungen an einem mit Flammenionisationsdetektor ausgerüsteten Gaschromatographen *) konnte so eine zufriedenstellende Auftrennung der isomeren Butene erreicht werden.

*) Carlo Erba Fractovap
Herrn Professor V. Schurig danke ich für die Möglichkeit diese Messungen in seinem Arbeitskreis durchzuführen, Herrn K. Hintzer und Herrn R. Weber für die freundliche Aufnahme.

Trennung der isomeren Butene



1: Methan
2: Isobuten
3: trans-2-Buten
4: cis-2-Buten
5: 1-Buten
6: n-Pentan
(Referenzstandard)
Temperatur: 22 °C
Säule: 2 m x 1,75 mm
Glas

Abb. 4.2

r: Dicarbonylrhodium(I)-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret-anionkomplex 0,1099 m in Squalan, 10 % auf Chromosorb P 80 - 100 mesh

r_o: Squalan

Konditionierungsdauer: 48h bei 22 °C

Dabei wurden nach der Gleichung [66, 90]

$$K_{(m)} \cdot m_A = \frac{r}{r_o} - 1 = R'$$

für die isomeren Butene folgende Werte für den Retentionszuwachs R' berechnet:

	r	r_o	R'	$K_{(m)}$
Isobuten	0,28	0,25	0,11	0,98
trans-2-Buten	0,39	0,33	0,19	1,73
cis-2-Buten	0,50	0,37	0,35	3,20
1-Buten	0,58	0,25	1,30	11,83

wobei:

$K_{(m)}$ = Stabilitätskonstante der Olefin-Komplexbildung

m_A = molare Konzentration des Komplexes im Lösungsmittel

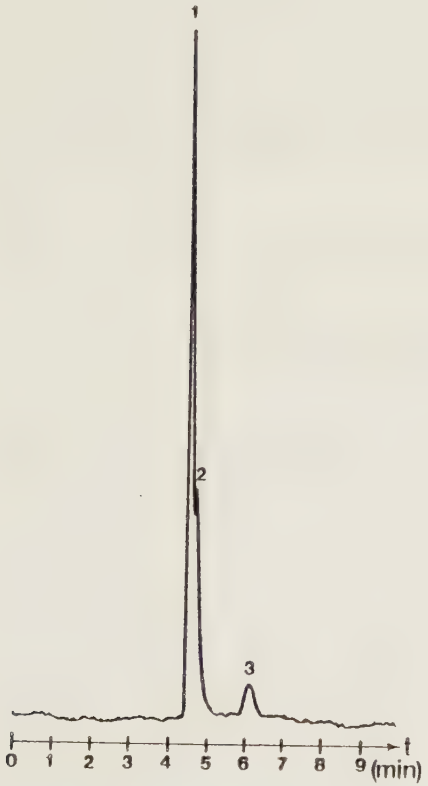
r = mit der komplexhaltigen Säule der Konzentration m_A gemessener relativer korrigierter Retentionswert, bezogen auf den inerten Referenzstandard

r_o = mit der das reine Lösungsmittel enthaltenden Säule gemessener relativer korrigierter Retentionswert, bezogen auf den inerten Referenzstandard

N,N'-Di(-)3-pinanmethyl-N,N'-dimethylbiuret (12) zeigt als Anionligand mit Dicarbonylrhodium das prinzipiell gleiche Trennverhalten für Olefine. Retentionszuwachs und Retentionsunterschiede waren jedoch geringer, als mit N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret.

Die N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate sind viskose Schmelzen und daher als Lösungsmittel für die Dicarbonylrhodium(I)biuretkomplexe geeignet. Diese Lösung ist als Trennphase für die

Olefintrennung geeignet, wie die Trennung von cis- und trans-Cycloocten zeigt.

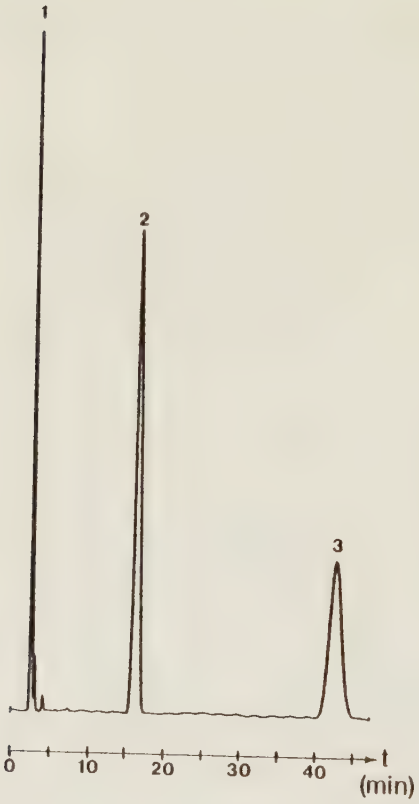


1: n-Pentan
2: cis-Cycloocten
3: trans-Cycloocten
Temperatur: 110 °C
Säule: 30 m x 0,25 mm
Glaskapillar-
säule

Abb. 4.3
Dicarbonylrhodium(I)biuretanionkomplex (14) 0,25 m in N,N'-Di-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

Es zeigte sich, daß cis-Olefine trotz starker Wechselwirkung keine Tendenz zur Peakverbreiterung zeigen. Besonders

ausgeprägt tritt dies bei 3-Methylcyclopenten in Erscheinung, das bei einem hohen R'-Wert schlanke und symmetrische Peaks ergibt.



1: Methan
2: n-Pentan
3: 3-Methylcyclopenten
Temperatur: 50 °C
Säule: 2 m x 1,75 mm
Glas

Abb. 4.4

Dicarbonylrhodium(I)-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N.N'-dimethyl-biuret-anionkomplex (14) 0,1099 m in Squalan, 10 % auf Chromosorb P 80 - 100 mesh

Konditionierungsdauer: 48 h bei 22 °C, 12 h bei 50 °C

5. PRAKTISCHER TEIL

5.1. Allgemeine Angaben

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit einem Polarisationsmikroskop und dem Mikroskop-heiztisch der Firma Leitz/Wetzlar bestimmt.

Die spezifischen Drehwerte wurden an einem Halb-schattenpolarimeter der Firma Schmidt-Haensch/Berlin gemessen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden an einem Varian A-60-Spektrometer aufgenommen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Infrarot-Spektrometer 580 B der Firma Perkin-Elmer *).

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des organischen Instituts der Universität München ausgeführt.

Die Felddesorptionsmassenspektren wurden an dem FD-Massenspektrometer Varian MAT 112 S am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen auf-genommen.

*) Herrn Professor H.Knözinger danke ich dafür, daß er mir die Durchführung der IR-Messungen in seinem Arbeitskreis ermöglichte. Wertvolle Hinweise und Anregungen verdanke ich in diesem Zusammenhang auch Herrn Dr. Helge Jeziorowski

5.2. Kommerziell erhältliche Substanzen

Isobuten	LBN	99 %	Merck-Schuchardt
1-Buten	LBN	99 %	Merck-Schuchardt
trans-2-Buten	LBN	99 %	Merck-Schuchardt
cis-2-Buten	LBN	99 %	Merck-Schuchardt
3-Methyl-1-penten	purum	99 %	Fluka
3-Methylcyclopenten			Pfaltz + Bauer, Stannford/C
cis-Cycloocten	prakt.	95 %	Fluka
9-Oxabicyclo(6,1,0)nonan (Cyclooctenoxid)	pro synth.		Merck-Schuchardt
Chlordiphenylphosphin		98 %	Merck-Schuchardt
Diäthyläther	getrocknet	99,5 %	Merck
Tetrahydrofuran	getrocknet	99,5 %	Merck
n-Pentan	p.a.	99 %	Fluka
Hexan		95 %	Fluka
Chloroform	p.a.	99 %	Merck-Schuchardt
Ameisensäure-äthylester		99 %	Fluka
Ameisensäure		100 %	Fluka
Dimethylformamid	puriss.	99,5 %	Fluka
Tetramethylharnstoff	purum	99 %	Fluka
α-Methylbenzylcyanid	tech.		EGA-Chemie
1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18 Crown-6)			Merck
N,N'-Carbonyldiimidazol		98 %	Merck-Schuchardt

S-1-Phenyläthylamin α_D^{20} - 45°		98 %	Merck-Schuchardt
(-)-3-Aminomethylpinan.HCl α_D^{20} - 40,1°		98 %	BASF
Dimethylammoniumchlorid		98 %	Fluka
Ammoniumchlorid	p.a.	99,8 %	Merck
Ammoniumhydrogensulfat	suprapur		Merck
Lithium (Draht)		99 %	Merck
Lithiumaluminiumhydrid		95 %	Merck-Schuchardt
Nickel(II)sulfat		99 %	Merck
Palladium(II)chlorid		59 % Pd	Merck-Schuchardt
Thallium(I)nitrat		99 %	Merck
Silbernitrat	p.a.	99,8 %	Merck
Natriumacetylacetonat		98 %	Merck-Schuchardt
Nickel(II)acetylacetonat		98 %	Merck-Schuchardt
Palladium(II) acetylacetonat		98 %	Merck-Schuchardt
Chlordicarbonylrhodium(I)- dimer			Strem/Ventron
Helium	nachger.		Linde AG
Argon	nachger.		Linde AG
Chromosorb W, HMDS acid washed 80 - 100 mesh			Beckmann
Kieselgel 70 - 230 mesh	reinst		Merck
Molekularsieb Perlform 4 Å			Merck

5.3. Arbeitsvorschriften

Lithiumdiphenylphosphin

In einen trockenen 50 ml-Rundkolben werden 20 ml über Natriumdraht destilliertes THF gegeben und unter Argon etwa 4 g Lithiumdraht eingepresst. Unter Rühren mit einem Magnetrührer werden 3,7 ml = 4,52 g (20 mMol) Chlordiphenylphosphin in 6 ml trockenem THF innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei gelegentlich mit dem Föhn gekühlt wird. Man spült mit 1 ml trockenem THF nach und läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen [67].

trans-Cycloocten (1)

Man gießt die rote Lithiumdiphenylphosphinlösung über eine Fritte unter Argon in einen 100 ml-Schlenkkolben. 2,52 g (20 mMol) Cyclooctenoxid werden in 40 ml trockenem THF unter Rühren mit dem Magnetrührer zugetropft und mit 5 ml THF nachgespült. Die Apparatur bleibt nun 30 Stunden unter leichtem Argonüberdruck stehen. Unter Rühren tropft man dann 2,12 g (28,8 mMol) frisch destilliertes Methyljodid in die blaßgelbe Lösung und läßt eine halbe Stunde stehen. Die Lösung wird mit 20 ml Pentan in einen Erlenmeyerkolben gespült, filtriert und mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Pentan über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Hauptteil des Rückstandes ging bei der Destillation über eine Mikrobrücke zwischen 65 - 70 °C (95 Torr) über [10].

Ausbeute: 1,55 g = 14,07 mMol = 70,33 % d.Th.

C_8H_{14} (110,2) M^+ : 110 *)

*) Massenspektrograph
Varian M A T G D 150

N-S-1-Phenyläthylformamid (2)

In einer Druckampulle werden 19,73 g S-1-Phenyläthylamin (163 mMol) und 25 ml Ameisensäureäthylester in einem Ölbad auf 110°C 2 Stunden erhitzt. Danach gießt man die Lösung in eine Rotationsbirne und spült mit Ameisensäureäthylester nach. Der Ester wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Dann wird noch einige Zeit bei 90°C Badtemperatur im Stickstoffstrom rotiert, um Äthanolreste zu entfernen. Die Schmelze kristallisiert nach Unterkühlung im Eiswasser. Die zerdrückten Kristalle werden zur Entfernung von Äthanolspuren im Exsikkator über $CaCl_2$ unter Vakuum aufbewahrt [19].

Ausbeute: 23,78 g (159,5 mMol) = 98 % d.Th.

FP.: 45 - 47°C

$\alpha_D^{22} = -180,63^\circ$ (c = 20, $CHCl_3$)

NMR($CDCl_3$): δ = 1,40, 1,46(3H/2d), 5,1(1H/m), 7,3(5H/s), 8,03(1H/s)

(-)-3-Pinanmethylformamid (3)

20 g (-)-3-Pinanmethylaminhydrochlorid (98,3 mMol) werden in Wasser gelöst, mit konzentrierter Natronlauge versetzt und mehrmals mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen werden über Natriumcarbonat getrocknet, der Äther abgezogen und das freie Amin über KOH-Plätzchen aufbewahrt.

Ausbeute: 14,87 g (89 mMol) = 90,5 % d.Th.

14,87 g (-)-3-Pinanmethylamin (89 mMol) und 20 ml Ameisensäureäthylester werden in einer Druckampulle

im Ölbad zwei Stunden auf 110 °C erhitzt. Danach wird die Lösung in einen Rotationskolben gegossen und mit Ameisensäureäthylester nachgespült. Der Ester wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand zur Entfernung von Äthanolresten noch einige Zeit bei 90 °C Badtemperatur im Argonstrom rotiert. Die hochviskose Schmelze kristallisiert auch beim Unterkühlen nicht und wird über Calciumchlorid im Exsikkator aufbewahrt [19].

Ausbeute: 16,8 g (86,2 mMol) = 96,9 % d.Th.

N-S-1-Phenyläthyl-N-methylamin (4)

28,29 g S-1-Phenyläthylformamid (189 mMol) werden in 250 ml trockenem Diäthyläther gelöst und bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren zu einer Suspension von 9 g $LiAlH_4$ in 500 ml Äther getropft (1 Stunde). Nach dem Abklingen der Wasserstoffentwicklung erhitzt man zum Sieden und rührt unter Rückfluß 6 Stunden. Nach dem Abkühlen wird unter ständigem Rühren durch vorsichtiges Zutropfen von 9 ml Wasser, dann von 9 ml 14 %iger NaOH, dann erneut von 18 ml Wasser zersetzt [68]. Die Ätherphase wird vom Hydroxidschlamm abfiltriert und mit ätherischer Salzsäure ($HCl:Et_2O/1:10$) bis zur sauren Reaktion versetzt. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgenutscht und mit trockenem Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator über NaOH-Plätzchen wurde 29,1 g (170 mMol) = 90 % Ausbeute erhalten. Das Hydrochlorid wird in Wasser gelöst, mit konzentrierter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und die Lösung mehrfach mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Die Ätherphasen werden über Na_2CO_3 getrocknet, nach dem Abfiltrieren einrotiert und das Amin über KOH-Plätzchen aufbewahrt [20].

Ausbeute: 23,33 g (156,4 mMol) = 82;7 % d.Th.

FP.: 172 - 174°C (HCl-Salz) Lit.: 165 - 167°C, R/S [69]

α_D^{23} = - 69,47° (c = 19 $CHCl_3$) Lit.: 62,7° [70], 73° unverdünnt [70a]

(-)-N-3-Pinanmethyl-N-methylamin (5)

16,8 g 3-Pinanmethylformamid (86,2 mMol) werden, gelöst in 100 ml trockenem Diäthyläther, unter ständigem Rühren in eine Suspension von 4,5 g $LiAlH_4$ und 300 ml Diäthyläther getropft (etwa 1 Stunde). Ist die Wasserstoffentwicklung beendet, erhitzt man zum Sieden und rührt sechs Stunden unter Rückflußkühlung. Danach läßt man abkühlen und zersetzt unter ständigem Rühren durch vorsichtiges Zutropfen von 4,5 ml Wasser, dann 4,5 ml 10 %iger Natronlauge, dann von 9 ml Wasser [68]. Die Ätherphase wird vom Hydroxidschlamm abfiltriert und mit ätherischer Salzsäure ($HCl:Et_2O$/1:10) bis zur sauren Reaktion versetzt.
Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgenutscht und mit trockenem Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen über NaOH-Plätzchen im Exsikkator wurde 15,7 g (72,3 mMol) = 83,3 % Ausbeute erhalten.
Das Hydrochlorid wird in Wasser gelöst, mit konzentrierter Natronlauge versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen werden über Natriumcarbonat getrocknet, einrotiert und das Amin über KOH-Plätzchen aufbewahrt [20].

Ausbeute: 11,8 g (65,1 mMol) = 75,5 % d.Th.

α_D^{22} = - 46,94° (c = 19, EtOH)

N-S-1-Phenyläthyl-N-methylformamid (6)

8,3 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 50 mMol) werden in 80 ml trockenem THF gelöst. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden bei Raumtemperatur 2,3 g wasserfreie Ameisensäure (50 mMol) in die gerührte Lösung getropft. Ist die CO_2-Entwicklung beendet, spült man mit 20 ml trockenem THF nach und rührt bis zum Abklingen der Wärmetönung. Danach werden 6,76 g N-S-1-Phenyläthyl-N-methylamin (50 mMol) zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Man zieht im Rotationsverdampfer das THF ab, nimmt in Diäthyläther auf und entfernt das Imidazol durch Ausschütteln mit 2N-H_2SO_4. Man wäscht die organische Phase mit Wasser nach und trocknet sie über Natriumcarbonat. Nach dem Abziehen des Äthers wurde ein farbloses Öl erhalten [21].

Ausbeute: 5,53 g (32,7 mMol) = 68 % d.Th.

$\alpha_D^{22} = -148{,}65^\circ$ (c = 20, $CHCl_3$)

NMR($CDCl_3$): δ = 1,495, 1,57(3H/2d), 2,55, 2,585(3H/2s), 4,74, 5,72(1H/2q), 7,25(5H/s), 7,97, 8,24(1H/2s) Lit.: [71]

N,N'-Di-S-1-phenyläthylharnstoff (7)

6,5 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 38,8 mMol) werden in 200 ml trockenem THF gelöst. Unter Rühren werden 9,4 g S-1-Phenyläthylamin (77,6 mMol) zugetropft und mit 10 ml trockenem THF nachgespült. Die sich schwach erwärmende Lösung wird 30 Minuten gerührt, wobei beim Abkühlen auf Raumtemperatur nadelförmige Kristalle ausfallen. Die Kristallsuspension wird im Rotationsverdampfer einrotiert und der Kristallbrei dreimal mit 2N-H_2SO_4 ausgewaschen. Nachdem mit Wasser nachgewaschen wurde, werden beim Umkristallisieren aus Äthanol weiße Kristallnadeln erhalten [22].

Ausbeute: 8,18 g (30,48 mMol) = 78,8 % d.Th.

FP.: 206 - 208 °C

N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N-methylharnstoff (8)

5 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 30 mMol) werden in 100 ml trockenem THF gelöst, etwa 250 mg Imidazolhydrochlorid zugegeben und die Lösung auf 10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 3,64 g S-1-Phenyläthylamin (30 mMol) in etwa 20 Minuten zugetropft und weitere 10 Minuten gerührt. Man gibt 4,5 g N-S-1-Phenyläthyl-N-methylamin (33,3 mMol) zu und rührt noch 30 Minuten, wobei man die Lösung auf Raumtemperatur kommen läßt. Das THF wird im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Diäthyläther aufgenommen und die organische Phase mit 2N-H_2SO_4 ausgeschüttelt. Danach wäscht man mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und trocknet die Ätherphase mit Na_2CO_3. Die nach dem Einrotieren zurückbleibenden verfilzten Kristallnadeln werden aus trockenem Äther umkristallisiert [23].

Ausbeute: 6,15 g (21,8 mMol) = 72,7 % d.Th.

FP.: 107 - 109 °C

α_D^{22} = - 291,15° (c = 20, $CHCl_3$)

NMR($CDCl_3$): δ = 1,46(6H/d), 2,58(3H/s), 4,47 - 4,80 (1H/br)
5,02 (1H/q), 5,62(1H/q), 7,27(10H/s)

N-S-1-Phenyläthyl-N,N'-dimethylharnstoff (9)

5 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 30 mMol) werden in 100 ml trockenem THF gelöst und die Lösung auf 10 °C gekühlt. Man gibt 2,03 g trockenes Methylammoniumchlorid (30 mMol) zu und rührt die Suspension unter Verschluß bis zum Verschwinden der Methylammoniumchloridkristalle bei 10 °C (60 Stunden). Bei Raumtemperatur werden nun 4,5 g N-S-1-Phenyläthyl-N-methylamin (33,3 mMol) zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Das THF wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Diäthyläther gelöst. Man schüttelt die Ätherphase mit 2N-H_2SO_4 aus und wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die organische Phase wird über Na_2CO_3 getrocknet und der Äther im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird aus Äther/Hexan umkristallisiert [23].

Ausbeute: 4,24 g (22,1 mMol) = 73,7 % d.Th.

FP.: 84 - 87 °C

NMR($CDCl_3$): δ = 1,48(3H/d), 2,57(3H/s), 2,83(3H/d), 4,67 - 5,15(1H/br), 5,66(1H/q), 7,28(5H/s)

N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret (11)

9,95 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 60 mMol) werden in 150 ml trockenem THF suspendiert. Die Suspension wird auf 10 °C gekühlt und 1,61 g trockenes Ammoniumchlorid (30 mMol) zugegeben. Man rührt unter Verschluß bei 10 °C solange, bis die Ammoniumchloridkristalle verschwunden sind und ein weißer käsiger Niederschlag ausgefallen ist (5 - 7 Tage). Nun werden bei Raumtemperatur 9 g N-S-1-Phenyläthyl-N-methylamin (67 mMol) zugegeben, weitere 30 Minuten gerührt und das THF im Rotationsverdampfer bei 60 °C abgezogen. Zu dem zähflüssigen Rückstand gibt man

Diäthyläther und 2N-H_2SO_4, bis sich nach dem Ausschütteln zwei klare Phasen trennen. Die organische Phase wird abgetrennt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2CO_3 wird der Äther abgezogen. Man erhält eine hochviskose klare Flüssigkeit, die zur Entfernung von Ätherresten einige Zeit im Vakuum bei 100°C gehalten wird.

Ausbeute: 7,83 g (23,1 mMol) = 77,1 % d.Th.
(bezogen auf NH_4Cl)

FP.: 56 - 58°C

α_D^{22} = - 169,75° (c = 15,7, $CHCl_3$)

NMR($CDCl_3$): δ = 1,44, 1,47, 1,52(6H/3d), 2,29, 2,55, 2,68(6H/3s), 5,21 - 5,38(1H/br), 5,66(2H/m), 7,34, 7,37(10H/2s)

IR (Film): ν = 3350, 3210, 2976, 1650, 1493, 1398, 1311, 1173

$C_{20}H_{25}N_3O_2$ (339,44) M^+ : 339

	C %	H %	N %
berechnet:	70,77	7,42	12,38
gefunden :	69,66	7,48	12,90

N,N'-Di-3-pinanmethyl-N,N'-dimethylbiuret (12)

9,95 g N,N'-Carbonyldiimidazol (60 mMol) werden in 150 ml trockenem THF suspendiert, auf 10°C gekühlt und 1,61 g trockenes Ammoniumchlorid (30 mMol) zugegeben. Bei 10°C wird solange gerührt (etwa 1 Woche), bis die Ammoniumchloridkristalle verschwunden sind und ein weißer käsiger Niederschlag von Imidazolhydrochlorid ausgefallen ist.

Nun werden bei Raumtemperatur 10,9 g N-3-Pinanmethyl-N-methylamin (60 mMol) zugegeben und noch 30 Minuten gerührt. Das THF wird nun im Rotationsverdampfer bei 60 °C abgezogen. Der zähflüssige Rückstand wird mit Diäthyläther und 2N-H_2SO_4 versetzt und ausgeschüttelt, bis sich zwei klare Phasen trennen. Die organische Phase wird abgetrennt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumcarbonat wird der Äther abgezogen und der Rückstand zur Entfernung von Ätherresten längere Zeit im Vakuum auf 100 °C erhitzt. Man erhält eine bei Raumtemperatur sehr zähe glasartige Schmelze.

Ausbeute: 9,47 g (21,7 mMol) = 72,5 % d.Th.
(bezogen auf NH_4Cl)

IR (Film): ν = 3355, 3230, 2905, 1745, 1700, 1650, 1455, 1385, 1270

$C_{26}H_{45}N_3O_2$ (431,66) M^+ : 431

Bis-(imidazol-N-carbonsäure)-imid (10)

2,32 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 20 mMol) werden in 100 ml trockenem THF gelöst. Man gibt unter Argon 1,15 g trockenes Ammoniumhydrogensulfat (10 mMol) zu und rührt die Suspension unter Verschluß 48 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird die THF-Lösung unter Argon vom Niederschlag abgenutscht und im Argonstrom bei 60 °C einrotiert. Man entfernt Lösungsmittelreste im Vakuum. Die klare Schmelze kristallisiert beim Unterkühlen und wird unter Argon aufbewahrt. Für das sehr hygroskopische Produkt ergeben sich bei der Analyse die Werte der hydrolysierten Verbindung.

Ausbeute: 1,27 g (6,2 mMol) = 62 % d.Th.

FP.: 33 - 35°C

IR (Film): ν = 2639, 1714, 1591, 1462, 1260, 1062

$C_8H_7N_5O_2 + 2H_2O$ (241,2)

	C %	H %	N %
berechnet:	39,84	4,60	29,04
gefunden :	40,02	4,79	31,23

N,N,N',N'-Tetramethylbiuret (13)

Man löst 2,32 g N,N'-Carbonyldiimidazol (98 %, 20 mMol) in 100 ml trockenem THF und gibt unter Argon 1,15 g trockenes Ammoniumhydrogensulfat (10 mMol) zu. Man rührt die verschlossene Suspension 48 Stunden bei Raumtemperatur, gibt 1,8 g trockenes Dimethylammoniumchlorid (22 mMol) zu und rührt weitere 12 Stunden. Das THF wird dann bei 60°C Badtemperatur am Rotationsverdampfer abgezogen und der zähflüssige Rückstand mehrfach mit trockenem Diäthyläther extrahiert. Man schüttelt die vereinigten Ätherextrakte mit einer geringen Menge 1n-H_2SO_4 und trocknet sie über Na_2CO_3. Nach dem Abziehen des Äthers erhält man eine klare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

Ausbeute: 0,91 g (5,72 mMol) = 57,2 % d.Th.

IR (Film): ν = 3119, 2929, 1670, 1491, 1063, 631

Dicarbonylrhodium(I)-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret-anionkomplex (14)

In einem Rundkölbchen werden 68 mg (0,2 mMol) N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret in 5 ml trockenem Chloroform gelöst. Zu der Lösung gibt man unter Argon 39 mg (0,1 mMol) Dicarbonylrhodium(I)chlorid und etwa 150 mg trockenes Bariumcarbonat. Die Suspension wird etwa 1 Stunde mit dem Magnetrührer unter Luftabschluß gerührt, bis die Lösung eine gelbgrüne Färbung zeigt. Man gibt den gesamten Kolbeninhalt auf eine mit Hexan vorgewaschene Kieselgelsäule und chromatographiert mit trockenem Chloroform. Der als hellgrüne Zone wandernde Rhodiumkomplex wird aufgefangen und das Chloroform im Argonstrom entfernt. Lösungsmittelreste werden im Hochvakuum beseitigt. Die gelbgrüne viskose Substanz färbt sich bei Luftzutritt rotbraun.

Ausbeute: 65,6 mg (0,132 mMol) = 66 % d.Th.

NMR($CDCl_3$): δ = 1,43 - 1,62(6H/3d), 0,08, 2,62, 2,69(6H/3s), 5,67(2H/q), 7,21, 7,33(10H/2s)

IR (Film): ν = 2980, 2071, 2058, 2000, 1559, 1506, 1380, 1270, 746

$C_{22}H_{24}N_3O_4Rh$ (497,35) M^+ : 497

$+O_2$ (529,35)

	C %	H %	N %
berechnet:	49,92	4,57	7,94
gefunden :	48,66	5,92	7,00

Nickel(II)-bis-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret-anionkomplex (15)

Man löst 478 mg (2 mMol) N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret und 257 mg (1 mMol) Nickel(II)acetylacetonat

in 5 ml Chloroform. Nach Entfernen des Lösungsmittels hält man die grüne Schmelze mehrere Stunden unter Vakuum bei 80°C bis zum Abklingen der Acetylacetonentwicklung. Das bei Raumtemperatur spröde, smaragdgrüne Glas wird pulverisiert und zur Entfernung von Acetylacetonresten einige Tage unter Hochvakuum aufbewahrt.

IR (Film): ν = 2972, 1651, 1586, 1516, 1372, 1260, 760

$C_{40}H_{48}N_6O_4Ni$ (735,56) M^+ : 734 (M_I^+ 734 - 738)

Palladium(II)-bis-N,N'-di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret-anionkomplex (16)

478 mg (2 mMol) N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret und 305 mg (1 mMol) Palladium(II)acetylacetonat werden in 5 ml Chloroform gelöst. Man entfernt das Lösungsmittel im Argonstrom bei 80°C und danach das Acetylaceton unter Vakuum. Um Acetylacetonreste zu entfernen wird die Substanz noch einige Tage unter Vakuum aufbewahrt, dabei mehrfach mit Argon gespült und erneut evakuiert. Man erhält eine orangefarbene Schmelze.

IR (Film): ν = 2974, 1650, 1585, 1518, 1283, 762

6. SPEZIFIKATION DER ZENTREN PLANARCHIRALER VERBINDUNGEN

Im Gegensatz zur Spezifizierung chiraler Zentren mit tetraedrischer Umgebung stellt die Spezifizierung chiraler Ebenen nach Cahn, Ingold und Prelog [72] einen Formalismus dar, der nur die Gesamtchiralität einer asymmetrischen Molekel zuordnet, die Chiralität der sie aufbauenden Atome jedoch nicht definiert. Es ist jedoch wünschenswert, bei einer Reaktion eines planarchiralen Moleküls die Chiralität der reagierenden Zentren zu kennen. Der Vorschlag von Lemière und Alderweireldt [73] für eine neue Definition und Spezifizierung planarer Chiralität beseitigt zwar einige Zweideutigkeiten der Definition nach Cahn, Ingold und Prelog. Die Einfachheit des Prelog'schen Verfahrens geht jedoch bei der Auflösung der chiralen Ebene in Unterebenen nach Lemière und Alderweireldt verloren, ohne daß eine Beschreibung der reaktiven Zentren gewonnen würde. Die Autoren weisen darauf hin, daß eine irrtümliche Behandlung einer chiralen Achse als chirale Ebene und umgekehrt nach ihrer Methode zur gleichen absoluten Konfiguration führt wie die korrekte Zuordnung. Nun vermindert die Zulässigkeit des Irrtums auch den Zwang zur korrekten Definition. Als Hauptnachteil erscheint jedoch, daß die Metall-π-Komplexe, eine der wichtigsten Stoffklassen planarchiraler Verbindungen, von der Definition ausgeschlossen sind. Die Zuordnung der π-Komplexe nach Prelog bzw. Schlögl wird im Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Im Folgenden wird der Versuch unternommen, jedes an einer chiralen Ebene beteiligte Atom zuzuordnen und seine Konfiguration zu bestimmen. Damit sich das Verfahren in die allgemeine Spezifikation der molekularen Chiralität nach Cahn, Ingold und Prelog einfügt, müssen die Sequenzregeln 0 - 5 gelten. Weiterhin soll auch die Methode der Bestimmung der bevorzugten Seite einer chiralen Ebene prinzipiell erhalten bleiben.

Trans-Cycloocten kann sowohl als axialchirale Verbindung (Blickrichtung entlang der Achse der Doppelbindung), als auch als planarchirale Verbindung betrachtet werden [74]. Nach Cahn, Ingold und Prelog [72] ist es ein Beispiel für die planare Chiralität und nach den dort angegebenen Regeln erhalten die Enantiomere die Symbole

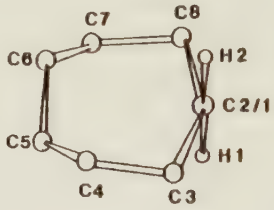
R

S

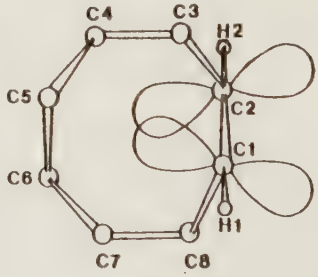
Cope und Mehta bestimmten die absolute Konfiguration von (-) trans-Cycloocten durch stereospezifische Oxidation der Doppelbindung mit Osmiumtetroxid und Korrelation des entstehenden Diols mit 2R3R-Weinsäure [75]. Dabei wird das planarchirale Cycloocten in eine Verbindung mit zwei chiralen Zentren übergeführt.

Bei der Bildung von π-Komplexen des trans-Cyclooctens mit Schwermetallionen (Ag^{+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{+}) stellt sich ebenfalls das Problem, daß aus einer planarchiralen Verbindung ein Komplex mit zwei chiralen Zentren entsteht, die nach den Sequenzregeln spezifiziert werden [72, S. 424).
Nach der Spaltung des Komplexes entsteht erneut das planarchirale trans-Cycloocten der R- oder S-Konfiguration.
Die Spezifizierung nach den Sequenzregeln für planare Chiralität beschreibt die Asymmetrie des gesamten Moleküls und nur indirekt die Asymmetrie der reaktiven Zentren, in unserem Fall der Kohlenstoffatome der Doppelbindung.

Um nun die Chiralität der beiden ungesättigten Kohlenstoffatome beschreiben zu können, müssen wir von der Molekülstruktur des trans-Cyclooctens ausgehen. Die Molekülgeometrie von trans-Cycloocten ist aus der Elektronenbeugung in der Gasphase [76] und aus Kristallstrukturuntersuchungen [77] bekannt und in folgender Abbildung wiedergegeben.

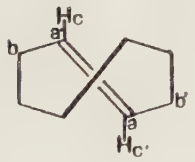


Die Doppelbindung in trans-Cycloocten ist danach stark nichtplanar und zwar sowohl verdrillt (τ = 19,8°), als auch aus der Ebene gebogen (pyramidaler Deformationswinkel 22,2°). Die Länge der Doppelbindung ist mit 1,33 Å normal. Daraus ergibt sich, daß die p-Orbitale im Ringinnern stärker überlappen, während die aus der Ringebene zeigenden p-Orbitale radial auseinander stehen.

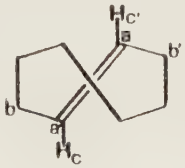


Die C-Atome der Doppelbindung bilden also mit ihren Nachbaratomen eine trigonale Pyramide, an deren Spitze sich ein

partiell freies p-Orbital befindet. Damit sind die C-Atome der Doppelbindung nach der erweiterten Definition von Cahn, Ingold und Prelog [72] nichtklassische chirale Zentren. Man kann nun den partiell freien p-Orbitalen ein imaginäres Atom der Ordnungszahl Null zuordnen, ebenso wie bei der Ergänzung der Ligandatomzahl in Verbindungen mit einem chiralen Stickstoffatom. Nach den Sequenzregeln erhält dieses Phantomatom die niedrigste Priorität. Blickt man vom Ringinnern in Richtung auf das Atom der niedrigsten Priorität, so ordnen sich drei Nachbaratome um das ungesättigte C-Atom nach fallender Priorität im oder entgegen dem Uhrzeigersinn. Da zwei ungesättigte C-Atome vorhanden sind, erhalten wir zwei chirale Zentren und somit



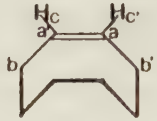
R,R-Trans-Cycloocten



S,S-Trans-Cycloocten

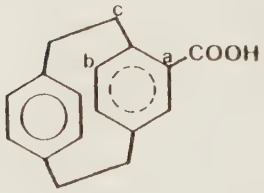
Da Chiralitätszentren Vorrang vor Chiralitätsebenen haben, sollten konsequenterweise die chiralen trans-Cycloalkene zu der Gruppe der zentralchiralen Verbindungen gezählt werden. Betrachtet man ein Cycloocten, dessen Chiralitätszentren entgegengesetzte Konfiguration (R, S) haben, so erhält

man die Mesoverbindung, in diesem Fall



R,S-Cis-Cycloocten

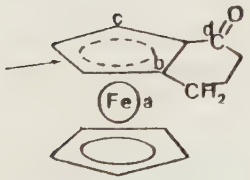
In der Stoffklasse der Paracyclophane treten ebenfalls planarchirale Verbindungen auf [78]. Die aromatischen Ringe bei Paracyclophanen mit kurzen (CH_2)-Brücken sind ebenso wie die ringgespannten trans-Cycloalkene nicht planar. Dadurch werden die p-Orbitale der Brückenkopfatome auf der Außenseite der Ringe ebenfalls aus der Überlappungsebene gezogen, während sie auf der Ringinnenseite särker überläppen. Man kann nun der "partiell freien p-Orbitalhälfte", analog wie bei den trans-Cycloalkenen, die niedrigste Priorität zuordnen und beim Blick vom Ringinneren auf das Brückenkopfatom dieses nach den Sequenzregeln spezifizieren, wenn sich an ihm drei Liganden unterschiedlicher Priorität befinden.



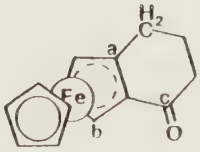
1R-Paracyclophan-
2-carbonsäure

Die gleiche Argumentation findet sich bei K. Schlögl [79] bei

der Bestimmung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Metallocene. Die ringinnere p-Orbitalhälfte erhält dabei durch die π-Komplexbindung an das Sandwichmetallatom die höchste Priorität. Beim Blick auf den rangniedrigsten Liganden kann nun jedes C-Atom des aromatischen Ringes als nichtklassisches chirales Zentrum spezifiziert werden. Folgerichtig werden chirale Metallocene als zentralchirale Verbindungen behandelt. Betrachtet man jedoch die ringäußeren (freien) p-Orbitale des Sandwichringes als die Liganden mit der niedrigsten Priorität, so kann man ebenfalls beim Blick vom Sandwichzentralatom in Richtung des "freien p-Orbitals" die C-Atome des Sandwichringes nach den Sequenzregeln spezifizieren, wenn sich an ihnen drei Liganden unterschiedlicher Priorität befinden. An der Spezifikation nach Schlögl ändert sich bei dieser Betrachtung nichts, da es gleichgültig ist, ob man dem gebundenen p-Orbital die höchste oder dem ungebundenen p-Orbital die niedrigste Priorität zuordnet, denn beide Orbitalhälften sind ja diametral angeordnet.

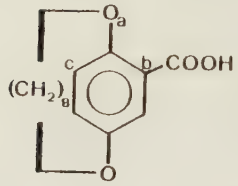


nach Schlögl

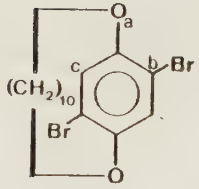


1S-(α-Ketotetramethylen)-ferrocen

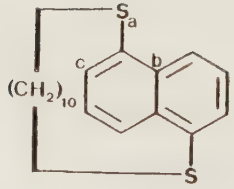
Es ist aber nicht notwendig, daß sich die beiden Seiten der p-Orbitale, sei es durch Ringspannung oder Komplexbindung, tatsächlich unterscheiden. Es ist ausreichend, daß eine Seite des π-Bindungssystems sterisch abgeschirmt wird und eine Drehung der abgeschirmten p-Orbitalhälften nach außen (Racemisierung) nicht möglich ist. Dies ist bei Paracyclophanen mit längeren Brücken $(CH_2)_n$, $n > 2$ und Ansaverbindungen der Fall [80].



1R-Hydrochinon-2-carbonsäure-octamethylenäther



1R-Hydrochinon-2,5-dibrom-decamethylenäther



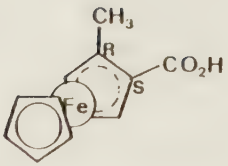
1R-Naphthalin-1,5-dithiol-decamethylenäther

Ganz allgemein gilt also, daß ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom dann ein chirales Zentrum ist, wenn sich an ihm drei Liganden unterschiedlicher Priorität befinden und sich beide p-Orbitalhälften geometrisch unterscheiden. Wie dieser geometrische Unterschied zustande kommt, ob durch chemische Bindung, durch Deformation oder durch sterische Hinderung, ist belanglos. Somit ist die Forderung von Cahn, Ingold und Prelog nach einer rein geometrischen Beschreibung der Beziehung zwischen den Atomen erfüllt.

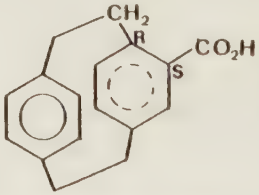
Man geht bei der Spezifizierung eines sp^2-hybridisierten chiralen Atoms so vor, daß man zuerst die rangniedrigere "fernere" Hälfte des p-Orbitals bzw. die ranghöhere "nähere" p-Orbitalhälfte bestimmt, indem man die räumliche Beziehung der p-Orbitalhälften zur ganzen Molekel beurteilt. Die dem Molekül zugewandte (abgeschirmte) Orbitalhälfte ist die ranghöhere, die aus dem Molekül zeigende ("freie") p-Orbitalhälfte die rangniedrigere. Man betrachtet nun das sp^2-hybridisierte Zentrum von der ranghöheren p-Orbitalseite, d.h. so, daß die rangniedrigere ("freie") p-Orbitalhälfte am entferntesten liegt und ordnet die äquatorialen Liganden nach fallender Priorität. Dabei gelten die Sequenzregeln 0 - 5. Verläuft die Sequenzroute im oder gegen den Uhrzeigersinn, so wird dem Chiralitätszentrum das Symbol R bzw. S zugeordnet.

Im Grunde ist dieses Verfahren der Spezifizierung planarchiraler Verbindungen dem von Cahn, Ingold und Prelog im ersten Schritt ähnlich. Dort wird die bevorzugte Seite einer natürlichen Chiralitätsebene bestimmt, in unserem Fall die bevorzugte Seite des p-Orbitals eines sp^2-hybridisierten Atoms. Da jedoch die natürlichen Chiralitätsebenen aus ungesättigten, konjugiert ungesättigten oder aromatischen Systemen bestehen, setzen sie sich aus

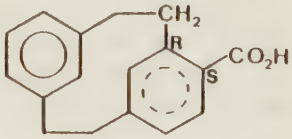
sp^2-hybridisierten Atomen zusammen. Somit ist das Verfahren zur Bestimmung einzelner sp^2-hybridisierter Chiralitätszentren auf alle planarchiralen Verbindungen anwendbar. Alle Atome eines ungesättigten oder aromatischen Systems, das eine Chiralitätsebene bildet, sind asymmetrisch und die Chiralität eines einzelnen Zentrums wird durch die Chiralität der übrigen Zentren bedingt. Daher wird die Chiralität der gesamten Ebene definiert, wenn wir die Chiralität eines ihrer Atome spezifizieren. Dies kann entweder das nach den Standard-Unterregeln ranghöchste sein, oder das Atom eines für die Verbindungsklasse typischen Strukturelements wie z.B. die Brückenkopfatome. In den gezeichneten Beispielen ist jeweils für beide Atome die Chiralität angegeben, wenn nicht, wie in vielen Fällen, das ranghöchste Atom mit dem Brückenkopfatom identisch ist. Topologisch ähnliche Verbindungen werden so direkt vergleichbar, da die Atome der chiralen Ebenen nach den gleichen geometrischen Gesichtspunkten spezifiziert werden können[81, 82].



Methylferrocen-
1-carbonsäure



2,2 Paracyclophan-
2-carbonsäure

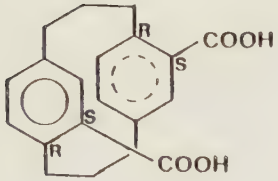


2,2 Metacyclophan-
12-carbonsäure

Ebenso wird der Nachteil vermieden, daß topologisch nahezu gleiche Verbindungen wie die Dicarbonsäuren A und ihr Anhydrid B unterschiedliche Chiralitätssymbole auf Grund unterschiedlicher Leitatome erhalten, da bei der Spezifizierung einzelner

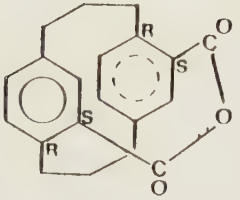
Chiralitätszentren keine Leitatome mehr bestimmt werden.

A



3,3 Paracyclophan-dicarbonsäure (2,2')

B



3,3 Paracyclophan-dicarbonsäure (2,2')-anhydrid

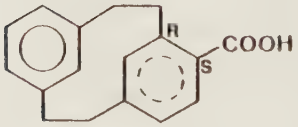
Nach der Zuordnung von Cahn, Ingold und Prelog hätte Verbindung A S-Konfiguration und Verbindung B R-Konfiguration [72, S. 432].

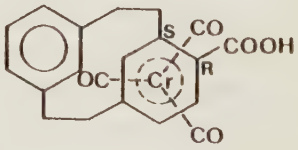
In bestimmten Fällen können planarchirale Verbindungen zwei gleiche Seiten haben. Damit sind auch die beiden p-Orbitalhälften gleich. In einem solchen Fall ist es unwesentlich, welche Orbitalhälfte wir bei Anwendung der Unterregel 0 als die bevorzugte betrachten. Von welcher Seite man auch die chirale Ebene betrachtet, das zum Beobachter zeigende p-Orbital ist das ranghöhere, das fernere p-Orbital das rangniedrigere. Bis-trans-cyclooctен ist ein Beispiel für ein solches Molekül, das

inzwischen auch optisch aktiv dargestellt werden konnte [83].

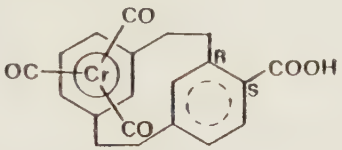
Von den äquatorialen Liganden des Atoms a' hat das Brückenkopfatom a auf Grund der Sequenzregeln die höchste Priorität. Die Prioritätsverteilung der beiden Methylenkohlenstoffatome ergibt sich aus der Lage von b auf der dem Betrachter zugewandten und von c auf der abgewandten Seite der chiralen Ebene (Sequenzregel 0). Das Gleiche gilt für die Liganden a', b', c' des Atoms a. Es handelt sich somit um 1S, 2S Bis-trans-cycloocten.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß sich die Chiralitätsspezifikation eines Zentrums ändern kann, wenn ein planarchirales Molekül eine Komplexbindung eingeht. So wird die Spezifikation eines chiralen Metacyclophans "umgedreht", wenn die rangniedere Seite der chiralen Ebene einen Metallocenkomplex bildet, da ja nun die vorher "freien" p-Orbitale durch die π-Bindung an das Metallocenatom die höhere Priorität besitzen.





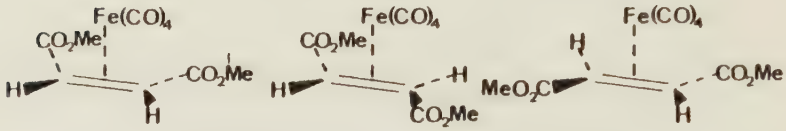
Erfolgt jedoch die Metallocenbildung am unsubstituierten Phenylenring, wird dessen Raumerfüllung verstärkt und so bleibt der Rangunterschied der beiden p-Orbitalhälften und damit die Spezifikation der chiralen Zentren erhalten.



Daß diese Art der Spezifikation die geometrischen Verhältnisse richtig beschreibt, wird durch experimentelle Arbeiten bestätigt [84].

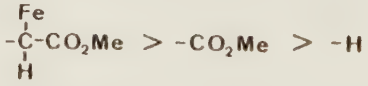
Für planarchirale Olefin-π-Komplexe, speziell im Falle von trans-Cycloocten, gilt ebenso das oben gesagte, da auch hier die π-Bindung von der freien Seite der Doppelbindung erfolgt. Die Spezifizierung der chiralen Zentren kehrt sich bei der Komplexbildung um. Nach der Spaltung des Komplexes wird die ursprüngliche Zuordnung wieder erhalten [75a].

Allgemein führt die Bildung von Metall-π-Komplexen mit prochiralen cis- und trans-Olefinen zu planarchiralen Stereoisomeren. Die Spezifizierung der sp^2-hybridisierten Zentren soll am Beispiel der Tetracarbonyleisenkomplexe des Maleinsäuredimethylesters und des Fumarsäuredimethylesters gezeigt werden [85].



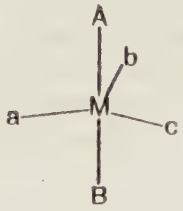
2S , 3R 2S , 3S 2R , 3R

Die bevorzugte Seite der planarchiralen Ebene ist natürlich die Seite der Komplexbindung. Für die Ermittlung der Sequenz der äquatorialen Liganden gilt die Konvention für π-Komplexe [72, S. 424]. Daher gilt die Rangfolge:

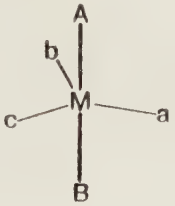


Dieses Verfahren ist auf alle Atome mit fünf Liganden in trigonal bipyramidaler Anordnung allgemein anwendbar. An die Stelle der p-Orbitale treten dann die beiden axialen Liganden, die nach den Sequenzregeln geordnet werden. Beim Blick in Richtung der niedrigeren Priorität wird dann die

Sequenz der äquatorialen Liganden bestimmt.



R



S

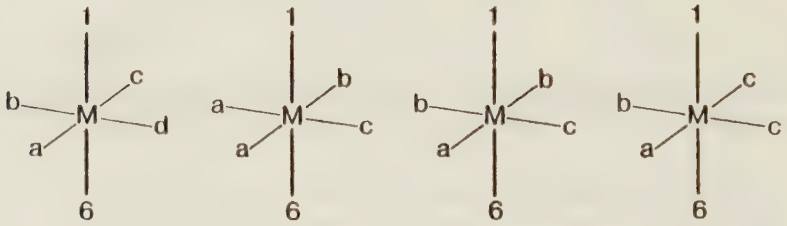
Beim Gang der Priorität im bzw. gegen den Uhrzeigersinn ergibt sich dann die Zuordnung R bzw. S in bekannter Weise.

Komplexe, aber auch fünfbindige Übergangszustände dieser Geometrie, die von den Regeln nach Cahn, Ingold und Prelog nicht erfaßt werden [72, S. 442], können somit spezifiziert werden.

Die Aufhebung des geometrischen Unterschiedes von A und B, z.B. die Abspaltung der beiden axialen Liganden, führt zu einem prochiralen trigonalen Zentrum. Das Spezifikationsverfahren reduziert sich dann auf das von K.R. Hanson [86] vorgeschlagene Re/Si-System für prochirale trigonale Zentren.

H. Brunner [87] beschreibt die leichte Umwandlung trigonal bipyramidaler Metallkomplexe in die quadratisch pyramidale Konfiguration. Letztere leitet sich wieder aus der oktaedrischen Konfiguration durch Abspaltung eines Liganden ab. Es wäre nun wünschenswert, die Chiralität der Metallzentralatome dieser katalytisch wirksamen Komplexe nach einer einheitlichen Regel spezifizieren zu können. Das ist möglich, wenn nach der Oktaeder-Chiralitätsregel nicht die Folge der drei höherrangigen Liganden die Chiralität spezifiziert, sondern die Rangfolge der äquatorialen Liganden.

Die Oktaeder-Sequenzregel und Oktaeder-Numerierungsregel [72, S. 443] bleiben erhalten. Die Blickrichtung entlang der Oktaederachse geht von Ligand 1 zu Ligand 6, wird also vom Liganden mit der niedrigsten Priorität bestimmt. Analog zur Behandlung trigonal bipyramidaler Zentren ergibt nun die Sequenzroute der äquatorialen Liganden im oder entgegen dem Uhrzeigersinn R- bzw. S-Konfiguration.



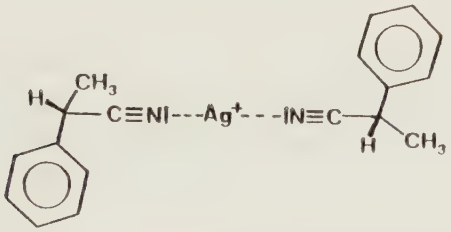
Die gezeichneten Isomeren haben alle die R-Chiralität. Befinden sich zwei gleiche Liganden in der Äquatorialebene in trans-Stellung, so führt dies zu achiralen Verbindungen. Mehrzähnige Liganden reduzieren die Zahl der möglichen Isomere.

Quadratisch pyramidale Komplexe unterliegen dem gleichen Verfahren, nachdem die Ligandatomzahl durch ein Phantomatom ergänzt wurde. Der Ligand 1 wird durch die trans-Stellung dieses Phantomatoms 6 nach Oktaeder-Sequenzregel a definiert. Blickrichtung ist daher immer auf die Pyramidenspitze. Die Rangfolge der Basisliganden ergibt nun die Zuordnung R bzw. S wie im vorstehend beschriebenen oktaedrischen Komplex.

Mit der vorgeschlagenen Methode zur Spezifizierung planarchiraler Verbindungen können somit in erweiterter Form alle drei- bis sechsligandigen Atome unter einem einheitlichen Gesichtspunkt spezifiziert werden.

7.1. Ergebnisse und Diskussion

Sterische Veränderungen am Benzylcyanidliganden wirken sich auf die Selektivität des Silbernitratkomplexes gegenüber Olefinen nicht aus, allein die unterschiedliche π-Komplexbindungsstärke des Silber(I)ions für isomere Olefine ist für die Trennung verantwortlich. Dies wird durch die große Entfernung des Silberions vom chiralen Zentrum der linearen Komplexe erklärt.



Während sich elektronische Substituenteneffekte noch auswirken können, ist ihre sterische Wechselwirkung am Metallzentrum nur noch gering. Dazu kommt, daß durch die freie Drehbarkeit um die Ag-N≡C-C-Achse ein sich näherndes Olefin nur eine durchschnittliche Raumerfüllung der 1-Phenyläthylgruppe wahrnimmt. Aus diesen Gründen wurde von der Synthese eines chiralen 1-Phenyläthylcyanidliganden aus S-1-Phenyläthylamin [16] abgesehen.

Während die von Kraitr, Komers und Cuta [15] beschriebene Trennphase von Silbernitrat in N-Methylacetamid noch selektive Olefintrennungen zeigt, nimmt die Wechselwirkung des komplexierten Silberions mit Olefinen bei Alkyl- und Dialkylformamiden als Komplexliganden stark ab. Silbernitratlösungen in Tetraalkylharn-

stoff zeigen gar keine Trenneigenschaften für isomere Olefine. Mit steigender Löslichkeit der Säureamide für Silbernitrat und wachsender Stabilität der Solvatkomplexe geht also eine Abnahme der π-Bindungsstärke der Olefin-Silberkomplexe einher. Das Gleiche gilt in noch stärkerem Maße für die sehr stabilen Kronenätherkomplexe, bei denen der lipophile Polyätherring das zentrale Kation vor dem Olefin abschirmt. Die Ausnahmestellung der aufgebogenen π-Bindung des trans-Cyclooctens zeigt sich in der starken π-Komplexbindung mit dem Silberion, die als einzige mit der Bindungsstärke des mehrzähnigen Kronenäthers zu konkurrieren vermag.

Die fehlende Wechselwirkung isomerer Olefine mit Tetraalkylbiuret-Palladium(II)komplexen entspricht den von anderen Autoren [88] gefundenen, wenig erfolgversprechenden Trenneigenschaften von Palladium(II)komplexphasen.

Obwohl die Zersetzung des Silbernitrat-Tetraalkylbiuretkomplexes keine reproduzierbaren Ergebnisse ermöglichte, wurde während der Konditionierung ein Retentionszuwachs beobachtet. Möglicherweise führt die Synthese des Silber(I)-tetraalkylbiuretanionkomplexes, sollte sich dieser als stabil erweisen, zu einer brauchbaren Trennphase.

Der Dicarbonylrhodium(I)anionkomplex mit Tetraalkylbiuret weist in seinem Trennverhalten die für Rhodium(I)komplexe, speziell für β-Diketonate, typische Retentionsabstufung der isomeren Butene auf. Der Tetraalkylbiuretligand bewirkt jedoch im Vergleich mit den β-Diketonaten einen weniger starken Retentionszuwachs. Das Tailing der eingegebenen Substrate ist, sofern es nicht auf Überladung der Säule beruht, gering. Während 1-Olefine und trans-Cycloocten eine asymmetrische Peakverbreiterung aufweisen, ist der cis-Buten-2-Peak nahezu symmetrisch. Besonders deutlich wird diese Erscheinung bei 3-Methylcyclopenten, dessen Peak bei

50°C keinerlei Tailing aufweist. Genkin und Petrova [89] machen die Olefinaustauschreaktion an Carbonyl-cyclooctenrhodium(I)-2,4-pentandionat für die erhaltenen stark asymmetrischen Peaks verantwortlich. Für die koordinativ ungesättigten Dicarbonylrhodium(I)chelate ist diese Betrachtung offensichtlich nicht zutreffend. Wie sich zeigte, sind die Biuretrhodiumkomplexe unter Helium bis 110°C stabil. Allerdings war die reine Biuretphase unterhalb von 90°C auf Grund ihrer hohen Viskosität als Trennmaterial nicht geeignet. Mit Tetraalkylbiuretderivaten niedriger Viskosität lassen sich interessante Trenneigenschaften erwarten.

Analog zu den Dicarbonylrhodium(I)-β-diketonaten wächst die Trennleistung der Dicarbonylrhodium(I)-tetraalkylbiuretkomplexe für Olefine mit dem Gasmengenstrom während einer längeren Konditionierung der Trennsäule. Die von V. Schurig [90] mit zwei "in Reihenschaltung" konditionierten Säulen erhaltenen Ergebnisse weisen auf einen teilweisen Kohlenmonoxidverlust der Komplexe hin. Andererseits zeigte das IR-Spektrum keine merkliche Abnahme der CO-Banden. Im Falle des Dicarbonylrhodium(I)-anionkomplexes mit N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret läßt die CHN-Analyse, die nur für ein höher angenommenes Molekulargewicht annähernd zutreffende Relationen aufweist, darauf schließen, daß der Rhodiumkomplex Sauerstoff anlagert. Während der Konditionierung wird durch die Partialdruckerniedrigung des Sauerstoffs dieser allmählich vom Komplex verdrängt. Die Erscheinung, daß die Säule nach Kontakt mit Luft ihre Selektivität für Olefine verliert und nach erneuter Konditionierung wieder erlangt, wird hierdurch ebenfalls erklärbar. Eine Nachreinigung des Trägergases von Sauerstoffspuren sollte folglich zu kürzeren Konditionierungszeiten und höheren Trennleistungen führen. Das Phänomen der von der Konditionierungsdauer abhängigen Retentionszunahme bedarf noch der weiteren Untersuchung.

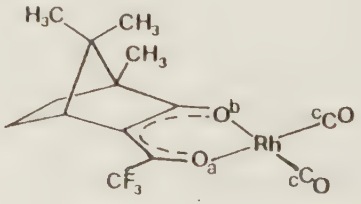
Eine gaschromatographische Racemattrennung von chiralen Olefinen konnte mit unseren Mitteln nicht erreicht werden. Eine Verbesserung der Trennleistung ist jedoch für 3-Methylcyclopenten, das bereits auf gepackten Säulen geringe Peakbreite bei hohem Retentionszuwachs ergibt, durch den Einsatz von Kapillarsäulen zu erwarten. Aus den im folgenden zu erörternden Gründen bieten die synthetisierten chiralen Tetraalkylbiuretliganden günstige Voraussetzungen für die komplexierende Enantiomerentrennung.

Die Metall-β-diketonatkomplexe stellen ein planares mesomeres Ringsystem dar. Nach den in Kapitel 6 beschriebenen Kriterien wird ein solches System unter folgenden Bedingungen planarchiral:

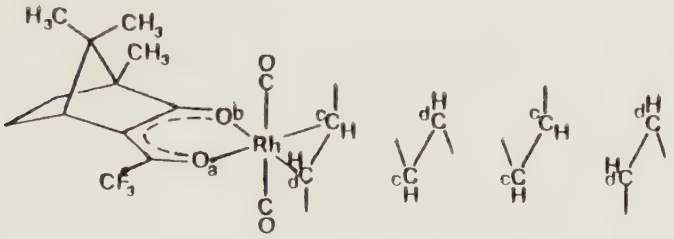
A) Wenn die Gleichheit von Ober- und Unterseite der Ebene z.B. durch Abschirmung aufgehoben wird und durch unterschiedliche Liganden eine Rangfolge in der Äquatorebene entsteht.

B) Wenn Ober- und Unterseite gleichwertig sind, aber z.B. durch Verdrillung der Ebene die unterschiedliche Entfernung vom Betrachter eine Rangfolge sonst gleicher Liganden ergibt (Beispiel S. 88).

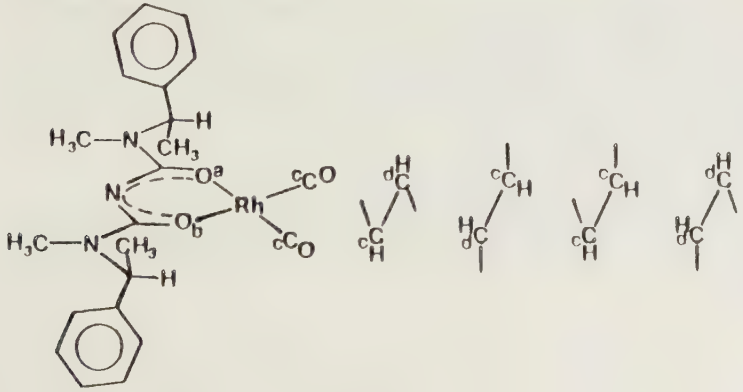
Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt Dicarbonylrhodium(I)trifluoracetylcampherat, so wird die unterschiedliche Abschirmung der beiden Seiten der chiralen Ebene durch die Dimethylkohlenstoffbrücke des Camphers deutlich (Fall A).



Die Rangfolge der äquatorialen Liganden des Rhodiumatoms verläuft CF_3CO = a über b nach c,c. Dem Rhodiumatom als Bestandteil eines planarchiralen Systems ist somit die R-Konfiguration zuzuordnen. Die gleiche Betrachtung gilt für den trigonalbipyramidalen bzw. oktaedrischen Komplex nach der Anlagerung von Olefinen. Die Campherbrücke bedingt auch hier den Rangunterschied der axialen Liganden.



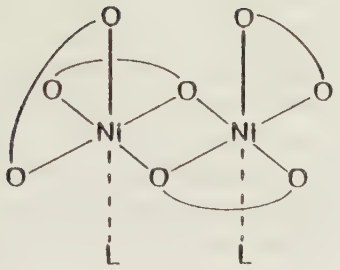
Die äquatorialen Liganden ordnen sich in der Rangfolge abcd bzw. abdc je nach Orientierung des prochiralen trans-Olefins. Zwei weitere Diastereomere ergeben sich bei der Anlagerung eines cis-Olefins cis oder trans zur Campherbrücke (Rangfolge abcc bzw. abdd).
Wendet man die gleiche Betrachtungsweise auf den Dicarbonylrhodium(I)anionkomplex mit N,N'-Di-S-1-phenyläthyl-N,N'-dimethylbiuret an, so zeigt sich, daß in diesem Fall Ober- und Unterseite des planaren Systems gleichwertig sind (Fall B).



In der dargestellten Konformation führt die Lage der Phenylgruppe auf der dem Betrachter zu- bzw. abgewandten Seite zum Rangunterschied der beiden Sauerstoffliganden des Rhodiumatoms (Rangfolge abcc) und zwar unabhängig von welcher Seite man die chirale Ebene betrachtet (C_2-Symmetrie). Die Komplexbildung mit Olefinen führt zu zwei Orientierungen mit einem trans-Olefin (abcd bzw. abdc), mit einem cis-Olefin nur zu einem weiteren Diastereomeren (abcc ≙ abdd). Diese für die Enantioselektivität günstige Raumerfüllung wird allerdings durch die Drehbarkeit der α-Phenyläthylgruppe um die C-N-Achse weniger eindeutig. Im Molekülmodell finden sich zwei ausgeprägte Torsionsenergiemulden für jede α-Phenyläthylgruppe.
Weiterhin führt das Auftreten von Rotationsisomeren durch Drehung um die N-CO-Achse dazu, daß nur etwa 75 % der Moleküle die abgebildete Anordnung aufweisen, in der sich die chiralen Gruppen in der Nähe des Rhodiumatoms befinden (siehe S. 33 ff und S. 48). Eine Fixierung dieser Anordnung durch Verbrückung der beiden endständigen Stickstoffatome des Liganden sollte daher zu erhöhter chiraler Induktion auf das Metallzentralatom führen. Außerdem sollte durch stärkere Einschränkung oder Hinderung der Rotation der chiralen Reste die Raumerfüllung des Liganden eindeutiger und somit die Fähigkeit des Komplexes für chirales Erkennen ausgeprägter werden.

Der Versuch, am Nickel(II)bistetraalkylbiuretanionkomplex σ-Donorsubstrate zu trennen, verlief negativ. Die Bildung eines polymeren Komplexes, der als sprödes Glas vorliegt, scheint sowohl für die schlechte Löslichkeit in Squalan, als auch für die fehlende Wechselwirkung mit σ-Donoren verantwortlich zu sein.

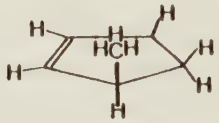
Die Nickelzentralatome der dimeren Trifluoracetylcampherate [91] lassen sich nach den Oktaederchiralitätsregeln spezifizieren.



Dabei führt die Methode nach Cahn, Ingold und Prelog [72] wie die im Kapitel 6 vorgeschlagene Variante zur S,S-Konfiguration des abgebildeten Komplexes. Voraussetzung für die gleiche Konfiguration der beiden Zentren ist dabei, daß der Komplex als binäre quadratische Pyramide mit gemeinsamer Kante vorliegt. Die unter hoher Enantiomerendifferenzierung erfolgte gaschromatographische Enantiomerentrennung von Spiroketalen [92] macht auf Grund des Abstandes der beiden Donorsauerstoffatome eine solche Anordnung der Rezeptormetallatome wahrscheinlich.

Bei den als Homogenkatalysatoren verwendeten Rhodiumkomplexen mit chiralen Phosphinliganden wird durch den Einbau einer Nebenkoordinationsgruppe eine starke Erhöhung der optischen Induktion bewirkt [93, 94]. Auch hier ist die Fixierung einer Konformation durch Ringbildung über die Nebengruppe für die erhöhte Enantioselektivität verantwortlich. Ist die Bindung durch die Nebengruppe zu fest, wird die Koordination eines Olefins am Rhodiumzentrum blockiert [95]. Ähnlich wirkt sich die Bindungsstärke zwischen Komplex und Substrat auf das chirale Erkennen bei der gaschromatographischen Racematspaltung aus. Eine zu feste Komplex-Substrat-Bindung führt bei hohem Retentionszuwachs zu verminderter Selektivität der Wechselwirkung [90, 96].

Die gleiche Betrachtungsweise gilt nicht nur für die Metallkomplexe, sondern auch für die Substrate. Das chirale Zentrum in 3-Methyl-1-penten ist im Verhältnis zur Doppelbindung frei drehbar. Bei der Annäherung an einen chiralen Komplex wird daher nur eine durchschnittliche Raumerfüllung wahrgenommen. Voluminöse Alkylreste können sperrigen Liganden ausweichen. In 3-Methylcyclopenten hingegen ist das chirale C-Atom fixiert, die Methylgruppe schirmt den Fünfring nach einer Seite ab.



Den prochiralen C-Atomen der Doppelbindung werden im dargestellten Beispiel nach den Regeln für planare Chiralität die Konfigurationen S,S bzw. Si,Si zugeordnet. Daß hier die Enantiomerendifferenzierung durch chirale Metallkomplexe günstige Verhältnisse findet, zeigt die erfolgreiche Enantiomerentrennung von V. Schurig [6] an diesem Olefin. Allgemein erweisen sich durch Ringbildung in ihrer Drehbarkeit eingeschränkte Moleküle wie Epoxide [7, 9], Aziridine [97], Tetrahydrofurane, Spiro-Ketale [98] und -Acetale [99] als für die komplexierende Racemattrennung geeignete Substrate. Die chiralen trans-Cycloalkene mittlerer Ringgröße sollten daher, trotz der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse der Doppelbindung, auf Grund der fixierten Raumerfüllung des Moleküls eine geeignete Modellsubstanz für die Komplex-Olefin-wechselwirkung sein.

7.2. Zusammenfassung

Bei der Suche nach selektiv komplexierenden Trennphasen für Olefine in der Gaschromatographie wurde eine Reihe von Komplexliganden untersucht. Dabei zeigte sich, daß in der Reihe der Säureamide die N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate ungewöhnliche, von den alkylierten Formamiden und Harnstoffen stark abweichende Eigenschaften besitzen. Bisher sind in der Literatur N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate nicht untersucht worden [100]. Zur Darstellung der Derivate wurde eine mit guter Ausbeute und Reinheit verlaufende Synthese aus N,N'-Carbonyldiimidazol entwickelt. Die Annahme, daß dabei die Biuretbildung über einen nucleophilen Angriff erfolgt, konnte durch IR-Messungen bestätigt werden. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, daß bei der Synthese chiraler Derivate kein Syntheseschritt zur Racemisierung [101] führt.

N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate bilden mit Schwermetallsalzen Neutral- und Anionligandkomplexe.
Die Neutralligandkomplexe gleichen in ihren Eigenschaften anderen Metallkomplexen mit zweizähnigen Neutralliganden. Die Anionen der Metallsalze bleiben dabei koordinativ an den Komplex gebunden.
Metall-anionligandkomplexe mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivaten weichen in ihren Eigenschaften stark von den bekannten Biuretkomplexen ab. Auf Grund des sterischen Aufbaus und von IR-Messungen an den Komplexen konnte gezeigt werden, daß die Komplexbildung nicht über die endständigen Stickstoffatome, sondern über die β-Dicarbonylgruppe erfolgt. Die Analogie zu den β-Diketonaten wird auch in den IR-Spektren deutlich. Bei der Synthese können 2,4-Pentandion- gegen Tetraalkylbiuretliganden ausgetauscht werden.

Der Dicarbonylrhodium(I)anionkomplex mit N,N,N',N'-Tetraalkylbiuret zeigt als komplexbildende Trennphase, bei der gaschromatographischen Olefintrennung, ein den Dicarbonylrhodium(I)-β-diketonaten ähnliches Trennverhalten. Ausgehend von planarchiralen Verbindungen wurde ein Verfahren zu deren Spezifikation entwickelt, das in erweiterter Form die Spezifizierung chiraler Metallkomplexe gestattet. Dabei können diese quadratisch planar, trigonal bipyramidal, als quadratische Pyramide oder als Oktaeder aufgebaut sein. Dieses Verfahren erfaßt alle Ligandatome, so daß die Änderung der Komplexgeometrie durch ein- und austretende chirale oder prochirale Substratliganden unter einem Gesichtspunkt beschrieben werden kann. Mit Hilfe dieser Betrachtung der Schlüssel-Schloß-Beziehung zwischen Komplex und Substrat sollte die Synthese von Komplexliganden möglich sein, die dem Problem des chiralen Erkennens optimal angepaßt sind.

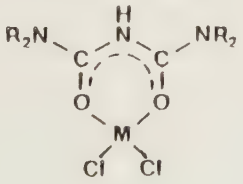
Diese Methode ist auch auf die zu trennenden chiralen Olefine anwendbar. Vor allem ermöglicht sie, die prochiralen oder chiralen Atome der Doppelbindung zuzuordnen.

Die Frage, ob sterische Effekte der Liganden bei der Wechselwirkung von komplexierten Silber(I)ionen mit Olefinen eine dominierende Rolle spielen, kann erst beantwortet werden, wenn es gelingt, entsprechend abgeschirmte Silberchelatkomplexe zu synthetisieren.

7.3. Ausblick

Die Eigenschaften der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate sind bisher nicht beschrieben worden. Da die β-ständigen Carbonylgruppen zu starker Wasserstoffbrückenbindung führen, zeigen die Verbindungen ungewöhnlich starke intermolekulare Assoziation. Die Variation der endständigen Alkylreste sollte zu weiteren Verbindungen mit ungewöhnlichen Stoffeigenschaften führen. Mit bifunktionellen Diaminen ist die Bildung von polymeren Biuretderivaten zu erwarten. Die Vorteile, diese durch Metallchelatbindungen vernetzen zu können, liegen auf der Hand. Die Bildung von Neutralligandkomplexen mit Übergangsmetallsalzen eröffnet die Möglichkeit, Metalle und ihre Anionen in Lösung homogen umzusetzen oder ihre katalytischen Eigenschaften zu nutzen. Ebenso ist an den Einsatz der Neutralliganden in der Phasentransferkatalyse [102] zu denken.

Die in neuerer Zeit bei cis-Diammindichloroplatin [103, 104] und verschiedenen Metallocendihalogeniden [105 bis 109] gefundene cancerostatische Wirkung wird auf die Metalldihalogenidanordnung im Komplex zurückgeführt [110]. Die leicht darstellbaren und in ihren Ligandeigenschaften variierbaren Dichlormetalltetraalkylbiuretkomplexe wie z.B. der Neutralligandkomplex mit Palladium(II)chlorid sind daher möglicherweise ebenfalls wirksam.



Die Biuretanionkomplexe zeigen ein den β-Diketonaten

weitgehend ähnliches Verhalten. Durch Variation der Alkylreste kann auch bei den zur Olefintrennung erprobten Dicarbonylrhodium(I)komplexen eine selektivere Trennwirkung erreicht werden. Insbesondere besteht die Möglichkeit, durch Erniedrigung der Viskosität, den Liganden selbst als Lösungsmittel der Trennphase zu benutzen.

Der Einbau chiraler Atome in eine Brücke, die die Rotation um die CO-N-Bindung verhindert, sollte zu Tetraalkylbiuretliganden führen, die auf das komplexierte Metallatom eine verstärkte asymmetrische Induktion ausüben. Neben der asymmetrischen Abschirmung kann auch eine chirale Verdrillung des β-Dicarbonylsystems, ähnlich wie im Pulegonat [111] zu einer chiralen Induktion auf das Metallatom führen.

Die Verwendung von Palladium(II)-2,4-pentandionat als Katalysator [112] lenkt die Aufmerksamkeit auf die katalytische Anwendbarkeit von N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretkomplexen. Da mit dem Übergang vom Neutral- zum Anion-Liganden eine Änderung der Wertigkeit des Metallzentralatoms verbunden sein kann, sollten solche Verbindungen besonders als Redoxkatalysatoren geeignet sein.

Weiterhin sind Komplexe denkbar, die sowohl Neutral- als auch Anion-Liganden tragen.

Die beschriebenen Eigenschaften der N,N,N',N'-Tetraalkylbiuretderivate sollten sich auch bei anderen Verbindungen finden, in denen eine cis-ständige β-Dicarbonylgruppierung über ein Atom verknüpft ist, das ein freies Elektronenpaar besitzt. Wie die Bildung von β-diketonatanalogen Komplexen aus Diacylphosphanen [113] zeigt, ist die Fähigkeit zur Konjugation zweier CO-Gruppen nicht auf den Stickstoff beschränkt. Prinzipiell sollte jede Verbindung, in der zwei Acylgruppen durch ein sp^2-hybridisierbares Heteroatom ver-

knüpft sind und ein freies Elektronenpaar für die Konjugation zur Verfügung steht, zur Bildung von Metallkomplexen in der Lage sein. N-Acylderivate der Di- und Tri-alkylharnstoffe verdienen daher im Hinblick auf ihre komplexbildenden Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit.

8. LITERATURVERZEICHNIS

[1] G.M. Schwab u. L. Rudolph: Naturwissenschaften 20 363 (1932)

[2] D. Valentine jr. u. J.W. Scott: Synthesis 329 (1978)

[3] E. Gil-Av, B. Feibush u. R. Charles-Sigler: A.B. Littlewood: Gaschromatographie 1966. Inst. of Petroleum S. 227 (1967)

[4] B. Feibush u. E. Gil-Av: J. Gaschromatog. 5 257 (1967)

[5] C. Lochmüller u. R. Souter: J. Chromatog. 87 243 (1973)

[6] V. Schurig: Angew. Chem. 89 113 (1977)

[7] V. Schurig u. W. Bürkle: Angew. Chem. 90 132 (1978)

[8] H. Rubinstein, B. Feibush u. E. Gil-Av: J. Chem. Soc., Perkin Trans.II 2094 (1973)

[9] V. Schurig, B. Koppenhöfer u. W. Bürkle: Angew. Chem. 90 993 (1978)

[10] E. Vedejs, K.A.J. Snoble u. Ph.L. Fuchs: J. Org. Chem. 38 1178 (1973)

[11] Y. Inoue, S. Takamuku u. H. Sakurai: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 111 (1977)

[12] B.W. Bradford, D. Harvey u. D.E. Chalkley: J. Inst. Petrol., London 41 80 (1955)

[13] F. van de Craats: Anal. Chim. Acta 14 136 (1956)

[14] J. Herling, J. Shabtai u. E. Gil-Av: J. Chromatog. 8 349 (1962)

[15] M. Kraitr, R. Komers u. Fr. Čůta: Anal. Chem. 46 974 (1974)

[16] S. Yamada, K. Takashima, T. Sato u. S. Terashima: Chem. Commun. 14 811 (1969)

[17] D.J. Cram u. J.M. Cram: Science 183 803 (1974)

[18] J.M. Girodeau, J.M. Lehn u. J.P. Sauvage: Angew. Chem. 87 813 (1975)

[19] J.P.E. Human u. J.A. Mills: Chem. Soc. 1457 (1948)

[20] F.F. Blicke u. Chi-Jung Lu: Am. Chem. Soc. 74 3933 (1952)

[21] H.A. Staab u. B.Polenski: Liebigs Ann. Chem. 655 95 (1962)

[22] H.A. Staab: Liebigs Ann. Chem. 609 75 (1957)

[23] H.A. Staab u. W. Benz: Liebigs Ann. Chem. 648 72 (1961)

[24] L.M. Rice, B.H. Armbrecht, Ch.H. Grogan u. E. Reid: Am. Chem. Soc. 75 1750 (1953)

[25] W.B. Wright jr.: J. heterocycl. Chem. 2 41 (1965)

[26] Etienne, André u. Bonte, Bernard: Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8 Pt 2 1497 (1974)

[27] Zdenek Janousek u. H.G. Viehe: Angew. Chem. 85 90 (1973)

[28] F. Esser u. O. Roos: Angew. Chem. 90 495 (1978)

[29] H.A. Staab u. K. Wendel: Chem. Berichte 93 2902 (1960)

[30] H. Krauch, W. Kunz: Reaktionen der organischen Chemie, S. 717, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelb. 5. Aufl. 1976

[31] H. GÜnther: NMR-Spektroskopie S. 240 Georg Thieme Verlag

[32] K.H. Gstrein u. B.M. Rode: J. Chem. Soc. Farad. Trans. 74 I 1002 (1978)

[33] G. Fraenkel, C. Niemann u. C. Franconi: J. Am. Chem. Soc. 82 4478 (1960)

[34] R. Mecke u. W. Kutzelnigg: Chem. Berichte 94 1706 (1961)

[35] Heinrich Rose 1833

[36] P. Pfeifer u.H. Glaser: J. prakt. Chem. 151 145 (1938)

[37] K. Aida: Inorg. Nuc. Chem. 23 155 (1961)

[38] A. Maillard u. W. Rosenthal: C.R. hebd. Séanes Acad. Sci. 234 2546 (1952)

[39] A. Lüttringhaus u. H.W. Dirksen: Angew. Chem. 75 1059 (1963)

[40] Y. Nakamura u. S. Kawaguchi: Chem. Commun. 1968 716

[41] A.L. Allred u. D.W. Thompson: Inorg. Chem. 7 1196 (1968)

[42] P.W.N.M. van Leeuven:Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87 396 (1968)

[43] Nakamoto, Fugita , Tanaka,Kobayashi: J.Am. Chem. Soc. 79 4904 (1957)

[44] F. Bonati u. G. Wilkinson: J. Chem. Soc. 3156 (1964)

[45] V. Schurig: Inorg. Chem. 11 736 (1972)

[46] M. Calvin u. K.W. Wilson: J. Am. Chem. Soc. 67 2003 (1945)

[47] E. Bayer: Angew. Chem. 76 76 (1964)

[48] J.P. Collmann: Angew. Chem. 77 154 (1965)

[49] G.J. Bullen, R. Mason u. P. Pauling: Inorg. Chem. 4 456 (1965)

[50] E.A. Lingafelter u. R.L. Braun: J.Am. Chem. Soc. 88 2951 (1966)

[51] F.A. Cotton u. R. Eiss: J.Am. Chem. Soc. 90 38 (1968)

[52] H. Titze: Acta Chem. Scand. 23 399 (1969)

[53] K. Dichmann, G. Hammer, S.G. Nyburg u. W.F. Reynolds: Chem. Commun. 1295 (1970)

[54] B. Bock, K. Flattau, H. Junge, M. Kuhr u. H. Musso: Angew. Chem. 83 239 (1971)

[55] H. Junge u. H. Musso: Spektrochim. Acta A 24 1219 (1968)

[56] H. Musso u. H. Junge: Tetrahedron Lett. 4003 (1966)

[57] C.W. Garland u. J.R. Wilt: J. Chem. Phys. 36 1094 (1962)

[58] N.A. Bailey, E. Coates, G.B. Robertson, F. Bonati u. R. Ugo: Chem. Commun. 1041 (1967)

[59] R.L. Lintvedt u. A.M. Fatta: Inorg. Chem. 7 2489 (1968)

[60] D.V. Banthorpe, C. Gatford u. B.R. Holleboul: J. Gas Chrom. 6 61 (1968)

[61] D. Dautzenberg u. H. Knözinger: Anal. Chim. Acta 90 311 (1977)

[62] M. Kraitr, R. Komers u. F. Čůta: Coll. Czech. Chem. Commun. 39 1440 (1974)

[63] V. Schurig u. E. Gil-Av: Chem. Commun. 650 (1971)

[64] E. Gil-Av u. V. Schurig: Anal. Chemistry 43 2030 (1971)

[65] C.S.G. Phillips, M.J. Walker, C.R. McIlwrick u. F.A. Rosser: Advances in Chromatographie, Ed. A. Zlatkis, 32 (1970)

[66] E. Gil-Av u. J. Herling: J. Phys. Chem. 66 1208 (1962)

[67] E. Vedejs u. P.L. Fuchs: J. Am. Chem. Soc. 94 822 (1972)

[68] V.M. Mičović u. M.L.J. Mihailović: J. Org. Chem. 18 1190 (1953)

[69] P.A. Furness, C.F. Heubner, E.M. Donoghue u. A.J. Plummer: J. Med. Chem. 9 830

[70] L.A. Paquette u. J.P. Freemann: J. Am. Chem. Soc. 91 7548 (1969)

[70a] A. de Renzi: Gazz. Chim. 107 549 (1977)

[71] T. Gajda, A. Koziara, St.Zawadzki u. A. Zwierzak: Synth. 549 (1979)

[72] R.S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog: Angew. Chem. 78 413 (1966)

[73] G.L. Lemière u. F.C. Alderweireldt: J. Org. Chem. 45 4175 (1980)

[74] Grant Krow: The Determination of absolute Configuration of Planar and Axially Dissymetric Molecules. Topics in Stereochemistry V, 43, A. Allinger u. E.L. Eliel, Eds. Interscience Publ. New York 1967

[75] A.C. Cope u. A.S. Mehta: J. Am. Chem. Soc. 86 1268 (1964)

[75a] A.C. Cope et al. : J. Am. Chem. Soc. 85 3274 (1963)

[76] M. Traetteberg: Acta Chem. Scand. Ser. B. 29 29 (1975)

[77] O. Ermer: Angew. Chem. 86 672 (1974)

[78] D.J. Cram: J. Am. Chem. Soc. 77 1179 (1955)

[79] K. Schlögl: Stereochemistry of Metallocenes, Topics in Stereochemistry I, 69

[80] A. Lüttringhaus u. H. Gralheer: Liebigs Ann. Chem. 550 67 (1941)

[81] A. Lüttringhaus u. H. Gralheer: Liebigs Ann. Chem. 557 108 (1947)

[82] H. Falk u. K. Schlögl: Angew. Chem. 80 405 (1968)

[83] M. Nakazaki, K. Yamamoto u. M. Maeda: Chem. Commun. 294 (1980)

[84] B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner u. K. Schlögl: Liebigs Ann. Chem. 766 16 (1972)

[85] V. Schurig: Tetrahedron Letters 45 3977 (1977)

[86] K.R. Hanson: J. Am. Chem. Soc. 88 2731 (1966)

[87] H. Brunner: Chemie in unserer Zeit 11 157 (1977)

[88] G.P. Cartoni, R.S. Lowrie, G.S.G. Phillips u. L.M. Venazi: Gas Chromatography 1960 pg. 273; R.P.W. Scott, Ed. Butterworth Scientific Publications, London 1960

[89] A.N. Genkin u. N.A. Petrova: J. Chromatog. 105 25 (1975)

[90] V. Schurig: Chromatographia 13 263 (1980)

[91] V. Schurig, R.C. Chang, A. Zlatkis u. B. Feibush: J. of Chromatog. 99 147 (1974)

[92] R. Weber, K. Hintzer u. V. Schurig: Naturwissenschaften 67 453 (1980)

[93] L. Horner u. B. Schlotthauer: Phosphorus and Sulfur 4 155 (1978)

[94] W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard u. D.J. Weinkauff: J. Am. Chem. Soc. 97 2567 (1975)

[95] L. Horner: Kontakte (Merck) 3 6 (1979)

[96] V. Schurig, R.C. Chang, A. Zlatkis, E. Gil-Av u. F. Mikeš: Chromatographia 6 223 (1973)

[97] V. Schurig, W. Bürkle, A. Zlatkis u. C.F. Poole: Naturwissenschaften 66 423 (1979)

[98] K. Hintzer, R. Weber u. V. Schurig: Tetrahedron Letters 22 55 (1981)

[99] R. Weber u. V. Schurig: Naturwissenschaften 68 330 (1981)

[100] F. Kurzer: Biuret and related Compounds, Chem. Rev. 56 95 (1956)

[101] R. Paul u. G.W. Anderson: J. Am. Chem. Soc. 82 4596 (1960)

[102] E.V. Dehmlow: Angew. Chem. 89 521 (1977)

[103] B. Rosenberg, L. van Camp u. T. Krigas: Nature 205 698 (1965)

[104] B. Rosenberg, L. van Camp, J.E. Trosko u. V.H. Mansour: Nature 222 385 (1965)

[105] H. Köpf u. P. Köpf-Maier: Angew. Chem. 91 509 (1979)

[106] P. Köpf-Maier u. H. Köpf: Z. Naturforsch. 34b 805 (1979)

[107] P. Köpf-Maier, M. Leitner, R. Voigtländer u. H. Köpf: Z. Naturforsch. 34c 1174 (1979)

[108] P. Köpf-Maier u. H. Köpf: Naturwissenschaften 67 415 (1980)

[109] H. Köpf u. P. Köpf-Maier: Nachr. Chem. Techn. Lab. 29 154 (1981)

[110] R. Froböse: Umschau in Wissenschaft u. Technik 81 442 (1981)

[111] B. Koppenhöfer, K. Hintzer, R. Weber u. V. Schurig: Angew. Chem. 92 473 (1980)

[112] --.: Franz. Patent 1 395 129 (1963)

[113] E. Fluck: Topics in Phosphorus Chem. 38 1 (1980)

L e b e n s l a u f

Name:	Emmo von Tresckow
Geboren am:	27. 12. 1944 in Bad Kissingen
Eltern:	Rolf von Tresckow, Oberst a. D.
	Rosmarie von Tresckow, geb. von Mudra
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	Verheiratet seit dem 30. 9.1975 mit
	Christina von Tresckow, geb. Mergenthaler.
	Wir haben ein Kind.
Schulbildung:	
1951-1955	Volksschule in Bad Kissingen
1955-1957	Realgymnasium in Bad Kissingen
1957-1964	Oberrealschule in Schweinfurt
22.7.1964	Schulabschluß mit Abitur
Studium:	
WS 1964/65	Studium der Chemie an der Ludwig-
	Maximilians-Universität in München
SS 1968	Vordiplomprüfung
11.6.1971	Diplomprüfung
19.6.1973	Diplomarbeit beendet
	(Selektive Deuterierung von Butenen)
Febr.1974	Beginn der Doktorarbeit